

MODELLIERUNG UND SIMULATION DER SYNTHESE VON SILIZIUM-NANOPARTIKELN IN EINEM WANDBEHEIZTEN ROHRREAKTOR

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Kemal Omerbegovic

aus

Sarajevo

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christof Schulz

Prof. Dr.-Ing. Wojciech Kowalczyk

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 2010

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	III
1 Einleitung.....	1
2 Partikelerzeugung in der Gasphase.....	6
2.1 Herstellung von Partikeln aus gasförmigen Prekursoren.....	7
2.2 Chemische Reaktionskinetik	10
2.3 Klassische Keimbildungstheorie.....	11
2.4 Koagulation.....	14
2.5 Koaleszenz.....	17
2.6 Modellierung der Gasphase.....	20
2.7 Transport der Partikelphase	22
3 Aerosoldynamische Modelle und deren numerische Lösung.....	24
3.1 Diskret-sektionale Modelle.....	26
3.2 Sektionale Modelle	27
3.3 Momenten-Modelle	29
3.4 Monodisperse Modelle	30
3.5 Numerische Lösungen	32
4 Reaktorgeometrie.....	33
4.1 Der experimentelle Aufbau	34
4.2 Versuchsdurchführung und -auswertung.....	34
4.2.1 Messdatenerfassung.....	35
4.2.2 Bestimmung des Silanumsatzes	35
4.2.3 Untersuchung von Silizium Pulverproben mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	36
4.2.4 Partikelgrößenanalyse	36
4.2.5 Auswertung der TEM Aufnahmen	37
4.3 Simulation eines wandbeheizten Rohreaktors	38
4.4 Düsengeometrie	40
4.4.1. Entwicklung der Düsengeometrie.....	41
4.5 Schleiergase	47

4.5.1 Innerer Schleiergasstrom	47
4.5.2 Sperrgasstrom	49
4.5.3 Äußerer Schleiergasstrom	50
4.6 Rückströmgebiete und Ablagerungen im Reaktor	54
4.7 Variationen des Schleiergases	56
5 Simulation der Synthese von Siliziumnanopartikeln	58
5.1 Kinetik des Silanzerfalls	58
5.2 Modellierung der Partikelphase mit dem monodispersen Modell	67
5.3 Modellierungen der Partikelphase mit dem sektionalen Modell	74
5.4 Vergleich zwischen Messungen und Simulationsergebnissen	81
5.4.1 Überprüfung der Modellannahmen	85
6 Zusammenfassung und Ausblick	90
Literaturverzeichnis	93
Danksagung	97
Lebenslauf	98

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a_p	$[m^2]$	Partikelagglomeratoberfläche
a_0^p	$[m^2]$	Oberfläche eines Monomers
a_{sph}	$[m^2]$	Oberfläche der volumengleichen Kugel
A	$[m^2]$	Oberfläche
A	$[m^2 m^{-3}]$	Gesamtoberfläche der Partikel pro Volumeneinheit
A_{min}	$[m^2 m^{-3}]$	minimale Gesamtoberfläche der Partikel pro Volumeneinheit
A		Oberfläche des Kontrollvolumens V
A	$[m^2 m^{-3}]$	Partikeloberflächenkonzentration
A	$[m^{-3} s^{-1}]$	Vorfaktor zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit
A_{quer}	$[m^2]$	Stoßquerschnitt
B	$[1]$	Konstante
c	$[mol m^{-3}]$	Konzentration
C		Konstante abhängig von der Temperatur und den Materialeigenschaften
Cc		Cunningham-Korrekturfaktor
c_p, c_v	$[W kg^{-1} K^{-1}]$	spezifische Wärmekapazität
d_p	$[m]$	Partikeldurchmesser
d_{pp}	$[m]$	Primärpartikeldurchmesser
d_c	$[m]$	Kollisionsdurchmesser
D	$[m^2 s]$	Diffusionskoeffizient
D_f	$[-]$	Fraktale Dimension
E_a	$[J mol^{-1}]$	Aktivierungsenergie
f		Funktion
G	$[J]$	Freie Enthalpie
ΔG	$[J]$	Keimbildungsarbeit / Keimbildungenthalpie
G	$[kg m^{-3} s^{-1}]$	Partikelwachstumsgeschwindigkeit
h	$[J mol^{-1}]$	molare Enthalpie
Δh	$[J mol^{-1}]$	molare Bildungsenthalpie
J	$[kg m^{-3} s^{-1}]$	Keimbildungsgeschwindigkeit
$j_{Konv}; j_{Diff}$	$[m^{-2} s^{-1}]$	Flussdichte durch Konvektion bzw. Diffusion

Symbol	Einheit	Bedeutung
l	[m]	mittlere freie Weglänge
k_j	[s ⁻¹]	Hinreaktionskoeffizient
k_{-j}	[s ⁻¹]	Rückreaktionskoeffizient
k_v	[-]	Von <i>Hounslow et al.</i> eingeführte Konstante
k_B	[J K ⁻¹]	Boltzmann Konstante
K	[s ⁻¹]	kinetischer Vorfaktor nach Becker und Döring
Kn	[1]	Knudsen Zahl
L	[m]	charakteristische Länge
m	[kg]	Masse
m	[-]	Exponent
m	[-]	Anzahl der diskreten Klassen
m	[kg s ⁻¹]	Massenstrom
m_1	[kg]	Masse eines Monomers
M_k	[-]	k -tes Moment
M	[g mol ⁻¹]	molare Masse
n	[1]	Exponent
$n(v_p, z)$	[m ⁻⁶]	diskrete Partikelvolumenverteilungsfunktion
n	[-]	Anzahl der Sektionen
$n_{vp,i}$	[-]	jeweilige Partikelkonzentrationen
n_{pp}	[1]	Anzahl der Primärpartikel in einem Agglomerat
$n(v_p, x, t)$	[m ⁻⁶]	Partikeldichteverteilung
$N(v_p)$	[m ⁻⁶]	Partikelvolumenverteilungsfunktion
N_{xy}	[m ⁻³ s ⁻¹]	Anzahl der Stöße von Partikeln mit Volumen $v_{p,x}$ und $v_{p,y}$
$N(v_p)$	[m ⁻⁶]	Partikelvolumenverteilung
N	[m ⁻³]	Partikelanzahlkonzentration
N_i	[m ⁻³]	Partikelkonzentrationen in der Sektion i
N	[-]	Reaktionszahl
p	[Pa]	Druck
p_i	[Pa]	Partialdruck
p_v	[Pa]	Dampfdruck in der Gasphase
p_r	[Pa]	Dampfdruck eines kleinen Tröpfchens
p_s	[Pa]	Sattdampfdruck über einer ebenen Oberfläche
$p_{\text{Sättigung}}$	[Pa]	Sättigungsdruck der tröpfchenbildenden Substanz

Symbol	Einheit	Bedeutung
p_d	[Pa]	Sattdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche mit Durchmesser d
q_i	[mol m ⁻³]	Volumenkonzentration der diskreten Klasse i
Q_i	[mol m ⁻³]	Volumenkonzentration der Sektionen i
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	allgemeine Gaskonstante
R_j	[mol m ⁻³ s ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeit der Elementarreaktion
Re	[-]	Reynolds-Zahl
r	[m]	Radius
r^*	[m]	Radius des kritischen Keimes
S		Quellterme
S	[-]	Übersättigung
t	[s]	Zeit
$T_{a,j}$	[K]	Aktivierungstemperatur
T	[K]	Temperatur
u	[m s ⁻¹]	Relativgeschwindigkeit der Gasphase
v_0^p	[m ³]	Volumen eines Monomers
$v_{p,i}$	[m ³]	Partikel i mit Volumen $v_{p,i}$
v_p	[m ³]	Partikelvolumen
v_{pp}	[m ³]	Primärpartikelvolumen
V	[m ³ m ⁻³]	Partikelvolumenkonzentration
v_l	[m ³]	Volumen des Clusters
v_1	[m ³]	Molekülvolumen
V	[m ³ s ⁻¹]	Volumenstrom
V	[m ³]	Kontrollvolumen
v_{eq}	[m ³]	Volumen einer Kugel mit derselben zugänglichen Oberfläche wie ein mittleres Agglomerat
x	[m]	axiale Koordinate des simulierten Reaktors
x	[m]	Sinterhalsdurchmesser
X_i	[m ⁻³]	Konzentration der Spezies i
y	[-]	Massenanteil
y	[m]	radiale Koordinate des simulierten Reaktors

Griechische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	[W m ⁻² K ⁻¹]	Wärmeübergangskoeffizient
$\beta_{i,j}$	[m ³ s ⁻¹]	Koagulationskoeffizient der Partikel i und j

Symbol	Einheit	Bedeutung
δ	[m]	Korngrenzbreite
δ	[m]	Schichtdicke
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
λ	[m]	mittlere freie Weglänge
λ	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit
μ	[J kmol ⁻¹]	chemisches Potential
$\nu_{i,j}$	[-]	stöchiometrische Koeffizienten der Spezies i in Reaktion j
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte
ϕ		skalare - makroskopische Größe
σ	[J m ⁻²]	Grenzflächenspannung
σ	[-]	Geometrische Standardabweichung
$\tau_{Koalesz}$	[s]	Charakteristische Koaleszenzzeit
τ_{Koag}	[s]	Charakteristische Koagulationszeit

Konstanten

Symbol	Größe	Bedeutung
g	9,81 m s ⁻²	Erdbeschleunigung
k_B	1,38×10 ⁻²³ J K ⁻¹	Boltzmann-Konstante
k_v	2/3	von Hounsflow eingeführter Volumenkorrekturfaktor
N_A	6,022×10 ²³ mol ⁻¹	Avogadro-Konstante
R	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹	allgemeine Gaskonstante

Abkürzungen und Indizes

Abkürzung	Bedeutung
ARAS	Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie
BD	Becker und Döring
CVD	Chemical Vapor Deposition
FPM	Fine Particle Model
g	gasförmig
GDE	General Dynamics Equation
i	Spezies i , Sektion i
j	Spezies j , Reaktion j
KGD	Korngrenzflächendiffusion
MD	Molekular-dynamische Simulationen

Abkürzung	Bedeutung
<i>max</i>	Maximum, maximale
<i>OD</i>	Oberflächendiffusion
<i>PMS</i>	Partikel Massen Spektrometer
<i>ppm</i>	Parts Per Million
<i>ppb</i>	Parts Per Billion
<i>RD-LAS</i>	Farbstoffringlaserabsorptionsspektroskopie
<i>SKKT</i>	Selbstkonsistente klassische Keimbildungstheorie
<i>TEM</i>	Transmissions Elektronen Mikroskop
<i>UDF</i>	User Defined Functions
<i>VD</i>	Volumen Diffusion
<i>VK</i>	Verdunstung-Kondensation

1 Einleitung

Die Herstellung von Siliziumpartikeln aus der Gasphase ist eine verfahrenstechnische Herausforderung, die zahlreiche Aspekte der Chemie und der Verfahrenstechnik umfasst. Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Simulation des Syntheseprozesses auf Basis der hierbei auftretenden chemischen und physikalischen Phänomene.

Silizium wird in der Natur nicht in seiner reinen Form gefunden, sondern in Form seiner Oxide, im Wesentlichen als Silikate. Weltweit besteht der größte Bedarf für Silizium in der chemischen und der Metallindustrie sowie der Elektronik- und der Photovoltaikindustrie, wobei Silizium die Basis für mehr als 95% aller elektronischen Bauteile ist. In der Wirtschaft ist es gebräuchlich, Silizium anhand unterschiedlicher Reinheitsgrade zu klassifizieren. Es wird zwischen Si_{mg} „*metallurgical grade*“, Rohsilizium, den Si_{sg} „*solar grade*“, Solarsilizium und Si_{eg} „*electronic grade*“, Halbleitersilizium mit Verunreinigungen <1 ppb (parts per billion) unterschieden. Im industriellen Maßstab wird elementares Silizium Si_{mg} durch die Reduktion von Siliziumdioxid mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen bei Temperaturen von etwa 2000°C gewonnen. Für die Produktion von Solarzellen muss das Rohsilizium jedoch weiter zum Solarsilizium Si_{sg} gereinigt werden. Dazu wird es bisher im so genannten Siemens-Verfahren zunächst mit gasförmigem Chlorwasserstoff bei $573\text{--}623\text{ K}$ in einem Wirbelschichtreaktor zu Trichlosilan (Silicochloroform) umgesetzt, das dann an geheizten Silizium-Stäben bei $1500\text{--}1700\text{ K}$ wieder zu Silizium zersetzt wird.

Im Gegensatz zu den makroskopischen Eigenschaften von Stoffen weisen Nanopartikel deutlich andere Eigenschaften als ihre grobkörnigen Vertreter auf. Dies führt zu neuen Anwendungsmöglichkeiten, da bei kleinem Partikelvolumen eine extrem hohe und chemisch variable Oberfläche zur Verfügung steht. Da die mechanische Zerkleinerung von makroskopischen Körpern an natürliche, untere Grenzen stößt, die nicht unterschritten werden können, ist die Erzeugung von Nanopartikeln auf dem Weg chemischer oder physikalischer Reaktionen mit gut definierten Eigenschaften erforderlich.

Aufgrund der größenabhängigen Eigenschaften von Nanopartikeln ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Zur Herstellung von Nanopartikeln aus der Gasphase wurden verschiedene Verfahren und Reaktoren entwickelt. Abhängig von den Vorläuferspezies und den angestrebten Partikeleigenschaften und -zusammensetzungen stehen mehrere Reaktortypen, wie z.B. Flammenreaktoren, wandbeheizte Rohrreaktoren, Laser- und Mikrowellenreaktoren, zur Verfügung.

Die Flammenreaktoren finden Verwendung bei der Synthese von oxidischen Materialien, wie z.B. SiO_2 , ZnO und Fe_2O_3 . Nicht-oxidische Nanomaterialien lassen sich hingegen nicht in Flammenreaktoren synthetisieren. Zu ihrer Herstellung werden Reaktoren verwendet, die eine Vermeidung von Sauerstoff im Reaktionsgemisch ermöglichen. So können verschiedenste nanopartikuläre Pulver aus oxidationsempfindlichen Prekursoren, wie z.B. Silizium

1 Einleitung

aus Silan, erfolgreich hergestellt werden. Ein bereits etabliertes Verfahren, bei welchem der Sauerstoff im Reaktionsgemisch vermieden werden kann, ist die Partikelerzeugung aus der Gasphase in einem wandbeheizten Rohrreaktor. Hierbei werden unter dem Einfluss der Wärme gasförmige Prekursoren, wie z.B. Silan, zur Reaktion gebracht, und als Produkte dieser Reaktion entstehen unter anderem Nanopartikel. Aufgrund der Komplexität der chemischen und physikalischen Vorgänge werden diese Reaktoren meistens experimentell optimiert und weiterentwickelt. Wandbeheizte Rohrreaktoren sind aufgrund ihrer Geometrie meistens für die experimentellen Untersuchungen schwer zugänglich. Als Folge können die wichtigen Bildungs- und Wachstumsprozesse mit Hilfe von *in-situ*-Messungen bisher nicht identifiziert werden.

Um das komplexe Zusammenspiel von Gas- und Partikelphase besser zu erforschen, sind neben den experimentellen Untersuchungen numerische Simulationen erforderlich. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse sind Modelle entwickelt worden, mit denen die Partikelbildung, das Wachstum und der Transport simuliert werden können. Detaillierte numerische Simulationen sind besonders für das bessere Verständnis der Partikelbildungsphase wichtig. Da die meisten Prozesse und deren Wechselwirkungen gleichzeitig stattfinden, können die Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern und Partikeleigenschaften nur numerisch untersucht werden. Numerische Simulationen ermöglichen eine separate Untersuchung der einzelnen Prozesse. So kann z.B. das Partikelwachstum durch die Koagulation und gleichzeitig die Wechselwirkung zwischen der Koagulation und der Koaleszenz untersucht werden.

Der erste Schritt bei der Bildung einer neuen Phase ist die Keimbildung. Nach gängiger Vorstellung werden die Partikel aus einem übersättigten Dampf durch homogene Nukleation gebildet. Bei geringer Übersättigung findet lediglich eine Kondensation auf bereits vorhandenen Partikeln statt. Dies nennt man heterogene Nukleation oder auch Oberflächenwachstum. Zur gezielten Kontrolle und Steuerung der Nukleation ist es wichtig, die Prozessparameter wie z.B. Druck, Temperatur und Konzentration der Reaktionskomponenten zu kennen. Wesentliches Merkmal der Keimbildung ist, dass die neue, bei den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabile Phase zunächst durch Keime aus der alten, metastabilen Phase ausgebildet wird. Die entstandenen Partikelkeime sind sehr klein und in hoher Konzentration vorhanden. Sie stoßen aufeinander, bleiben aneinander haften und bilden Agglomerate. Die Oberfläche der Agglomerate verringert sich durch die Koaleszenz. Durch die hohe Temperatur in der Reaktionszone und die dadurch kurzen Sinterzeiten wird die Bildung kugelförmiger Partikel begünstigt. Mit abnehmender Temperatur formen sich zunehmend ungleichmäßige Partikel. Somit ist deutlich, dass die Beschreibung von Partikelbildungsprozessen ein komplexes Problem darstellt. Im Allgemeinen wird die Dynamik des Bildungsprozesses durch Populationsbilanzgleichungen beschrieben. Die Populationsbilanzgleichung ist ein mathema-

tisches Modell zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Wirkmechanismen (Friedlander 1964). Eine allgemeingültige Lösung der aerosoldynamischen Gleichung, die die Partikeleigenschaften, Gasphasenprozesse und deren Wechselwirkungen beschreibt, ist nicht bekannt. Wegen der großen Zahl von Parametern, die bekannt sein müssen, und wegen der Komplexität des Problems sind Vereinfachungen erforderlich. Aerosoldynamische Modelle sind die einzigen bekannten Ansätze, die in der Lage sind, die aerosoldynamische Gleichung zu lösen. In dieser Arbeit werden zweidimensionale Simulationen des thermischen Zerfalls von Silan im wandbeheizten Rohrreaktor im Vordergrund stehen. Das Volumen, die Anzahl und die Partikeloberfläche werden als Partikeleigenschaften definiert und numerisch berechnet. Weiterhin werden die Koagulation, die Koaleszenz, die Partikeldiffusion und die Konvektion berücksichtigt. Für die Simulation der Partikelbildung im Reaktor wurden zwei Modellansätze verwendet: das monodisperse und das sektionale Modell. Das monodisperse Modell nimmt eine lokal konstante Partikeleigenschaft an. Aufgrund dieser Annahme sind lediglich drei Gleichungen für die Beschreibung der Partikel notwendig: die Anzahl, das Volumen und die Oberfläche der Partikel. Der Einfluss der Temperatur und des Geschwindigkeitsfeldes auf die Partikelpopulation wird ebenfalls betrachtet. Das monodisperse Modell wurde von Kruis et al. [29] entwickelt und von Jeong und Choi [24] um einen Nukleationsterm erweitert. Diese Erweiterung ermöglicht eine bessere Vorhersage des Koagulationsprozesses bei gleichzeitig stattfindender Nukleation [3].

Eine genauere Beschreibung von Partikelbildungs- und Wachstumsprozessen erlauben die diskreten, die sektionalen und die diskret-sektionalen Modelle. In den diskreten Modellen ist die Größe der Partikel eine diskrete Variable. Dadurch können insbesondere Nukleationsvorgänge detailliert beschrieben werden, da für alle Größenklassen eine Differentialgleichung gelöst wird. Aufgrund der hohen Rechenzeit werden diese Modelle selten in der Praxis verwendet und sind vor allem zur Validierung anderer Modellansätze geeignet. Wenn die Partikelgrößenverteilung des diskreten Modells durch eine endliche Anzahl von Sektionen angenähert wird, kann die verteilte Größe als konstant angenommen werden, z.B. der Durchmesser oder das Volumen der Partikel. Zur Bestimmung der örtlichen und zeitlichen Änderung der Größenverteilung wird pro Sektion eine Differentialgleichung gelöst. Die Genauigkeit und die Rechenzeit eines sektionalen Modells hängen hauptsächlich von der Anzahl der gewählten Sektionen ab. Diskret-sektionale Modelle kombinieren die Eigenschaften der diskreten und der sektionalen Modelle. Damit z.B. der Nukleationsvorgang berücksichtigt werden kann, muss die Anzahl der Monomere, Dimere und ...-mere dem Modell bekannt sein. Diskrete Modelle sehen für jede Größenklasse eine Transportgleichung vor, was einer direkten Beschreibung der Partikeldynamik entspricht. Der Übergang von der diskreten zur sektionalen Bilanzierung ist von dem betrachteten Fall abhängig.

1 Einleitung

Damit die Partikel gebildet werden können, muss erst der gasförmige Prekursor zerfallen. Die Wahl des richtigen Ansatzes zur Beschreibung der Zerfallskinetik hat wesentlichen Einfluss auf die Partikelbildung. Verdünnte Silangemische sind als Prekursor für die Herstellung von Silizium Nanopartikeln besonders geeignet. In Reaktoren im Labor-Maßstab beträgt die Konzentration der Vorläuferspezies in der Regel nur wenige ppm. Die Reaktionskinetik des Prekursors kann bei diesen Konzentrationen z.B. in Stoßwellenreaktoren gut untersucht werden [41]. Solche Verfahren sind in der Lage, nur kleine Mengen an Nanopartikeln herzustellen. Allerdings sind die Zerfallsmechanismen für solche Fälle gut erforscht und in der Literatur ebenso gut dokumentiert [21, 41]. Zerfallsmechanismen für hohe Silankonzentrationen sind wegen der schwierigen Handhabbarkeit praktisch noch nicht erforscht. In dieser Arbeit wurde ein Reaktionssystem untersucht, bei dem unverdünntes Silan verwendet wurde. Der Zerfall des Prekursors ist der erste Schritt der Partikelbildung und wird in der Simulation mit Hilfe eines Zerfallsmechanismus beschrieben. Die Wahl des Zerfallsmechanismus hat einen wesentlichen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Für die Simulationen wurden Ein- und Zweischrittmeechanismen verwendet. Der Einschrittmeechanismus ist ein experimentell ermittelter Mechanismus, der am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen gemessen wurde [66]. Der Zweischrittmeechanismus wurde an verdünnten Silangemischen gemessen (Verdünnung im ppm Bereich) [41]. Die Ergebnisse dieser beiden Simulationsansätze wurden im Anschluss miteinander verglichen. Welcher der beiden Zerfallsmechanismen die Realität besser abbildet, wird anhand der Messergebnisse des Silangesamtumsatzes sichtbar. Der Silanumsatz ist, neben der Temperatur und der Eintrittsgeschwindigkeit, die einzige Größe, die im Reaktor gemessen werden kann. Andere Größen sind aus verfahrenstechnischen Gründen bisher nicht messbar.

Neben den Zerfallsmechanismen hat auch die Größe der einzelnen Volumenströme im Reaktor einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der erzeugten Partikel. Die Wahl der einzelnen Volumenströme wurde in mehreren Experimenten und Simulationen untersucht. Diese Untersuchung kann in drei Phasen unterteilt werden:

- Untersuchung der Strömungsfeldes
- Entwicklung des Zerfallsmechanismus
- Entwicklung der geeigneten Modelle zur Beschreibung der Dynamik von Siliziumnanopartikeln

Diese Reihenfolge der Untersuchungen ermöglicht eine separate Betrachtung der einzelnen Phänomene, die alle miteinander wechselwirken.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert. Kapitel 2 liefert einen Überblick über die Theorien der Partikelbildung und des Partikelwachstums. In Kapitel 3 werden die gängigen und hier verwendeten aerosoldynamischen Modelle vorgestellt. In Kapitel 4 wurden zunächst die einzelnen Volumenströme anhand des gemessenen Silanumsatzes untersucht. Die Entwick-

1 Einleitung

lung des Zerfallsmechanismus und der geeigneten Modelle zur Beschreibung der Evolution des Silizium-Nanopartikelkollektivs sowie deren Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen wird in Kapitel 5 beschrieben. Zusammenfassung und Ausblick finden sich in Kapitel 6.

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

Modelle zur Beschreibung von Partikelbildungs- und Wachstumsprozessen müssen in der Lage sein, sehr komplexe Gegebenheiten wie z.B. die Generierung von Partikeln unter hohem Durchsatz und bei hohen Temperaturen zu erfassen. Diese Anforderungen und die Tatsache, dass die Prozesse, die in Reaktoren stattfinden, schwer kontrollier- und messbar sind, heben die Wichtigkeit der Simulation hervor. Das Ziel der numerischen und der experimentellen Untersuchungen ist es, den Einfluss einzelner Prozessparameter auf die Partikeleigenschaften zu verstehen und zu kontrollieren, so dass Partikel mit gewünschten Eigenschaften wie Größenverteilung, Morphologie, Primärpartikeldurchmesser hergestellt werden können.

Im Folgenden wird auf die Entstehungsgeschichte eines Partikels, das z.B. durch den thermischen Zerfall des Prekursors im wandbeheizten Rohrreaktor entstanden ist, eingegangen. Die relevanten Bildungs- und Wachstumsprozesse sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Partikelentstehung beginnt mit dem Zerfall des Prekursors und der Bildung von Molekül- bzw. Atomclustern. Dieser Prozess kann mit Hilfe der Übersättigung S beschrieben werden. Die Übersättigung S wird als der Quotient des Partialdruckes p_i und Sättigungsdampfdruckes p_s der betrachteten Komponente i definiert. Für den Fall, dass S wesentlich größer als 1 ist, kommt es zur Bildung von Partikelkeimen. Sie bewegen sich, kollidieren miteinander und bleiben bei jedem Stoß aneinander haften. Die Bildung von größeren Partikeln kann als Koagulation von Partikelkeimen beschrieben werden [10]. In dieser Phase sind sehr viele kleine Partikel vorhanden, die schnell koagulieren. Die Oberfläche der so gebildeten Partikel wird durch Sinterprozesse verkleinert. Dieser Sinterprozess von Partikeln wird als Koaleszenz bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Koaleszenz hängt stark von der Temperatur ab. Ist die Temperatur ausreichend hoch und die Verweilzeit der Partikel ausreichend lang, bilden sich einzelne, kompakte, kugelförmige Partikel (Koaleszenzzeit < Koagulationszeit). Mit abnehmender Temperatur bilden sich zunehmend ungleichmäßig geformte Agglomerate.

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wird zwischen zwei Arten von Agglomeraten unterschieden: „weiche“ und „harte“. Wenn die Partikel nur die van-der-Waals Kraft verbindet und sie keine Sinterhalse aufweisen, werden sie als „weiche“ Agglomerate bezeichnet. „Harte“ Agglomerate hingegen sind durch ihre stark ausgeprägten Sinterhalse [3, 4] gekennzeichnet.

Parallel zu den bereits beschriebenen Prozessen können die Partikel durch Oberflächenreaktionen und/oder Ablagerung von Molekülen an der Partikeloberfläche wachsen. Dieser Vorgang wird als Oberflächenwachstum bezeichnet. Die Entstehung und Entwicklung von Partikeln wird durch viele, gleichzeitig stattfindende, physikalische und chemische Prozesse beeinflusst. Gezielte Manipulation von physikalischen und chemischen Prozessen ermöglicht

den direkten Einfluss auf die Qualität und auf die Eigenschaften der Partikel. In den folgenden Abschnitten werden die gleichzeitig stattfindenden physikalischen und chemischen Prozesse, wie z.B. Keimbildung, chemische Reaktionskinetik, Koagulation und Koaleszenz voneinander entkoppelt und als Einzelprozesse erläutert.

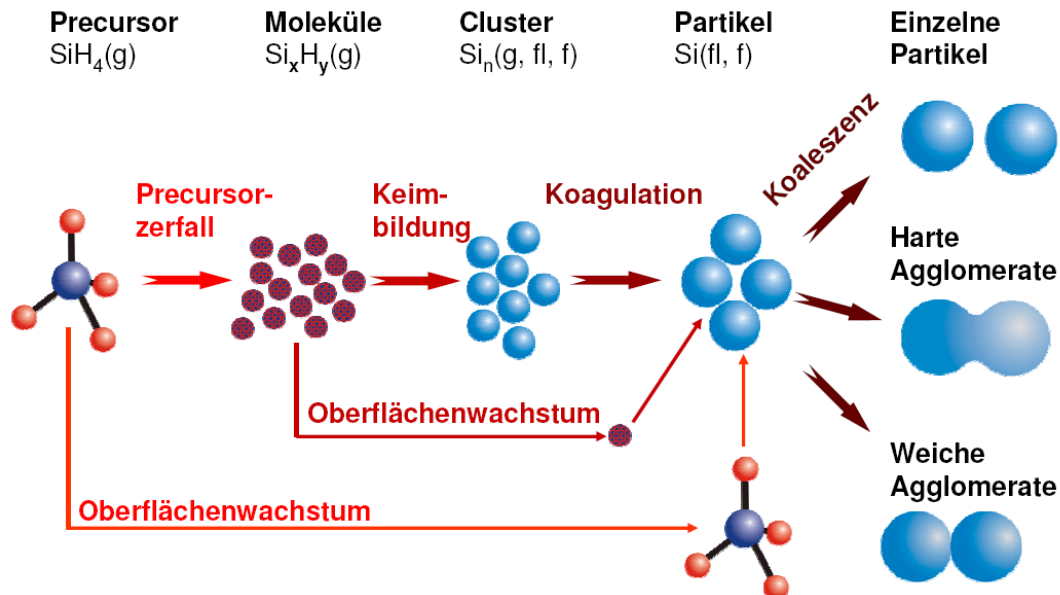


Abbildung 2.1: Vom Gas zum Partikel: Schematische Darstellung.

2.1 Herstellung von Partikeln aus gasförmigen Prekursoren

Bei der Herstellung von Partikeln aus einem gasförmigen Precursor spielen Keimbildungs-, Wachstums-, Koagulations- und Koaleszenzprozesse eine Rolle. Bei der Keimbildung aus der Gasphase entsteht aus einem übersättigten Dampf eine neue kondensierte Phase. Sind bereits Partikel im System vorhanden, findet Kondensation auf deren Oberfläche statt. Dieser Prozess wird in der Literatur heterogene Keimbildung oder Oberflächenwachstum [8] genannt. Zur homogenen Keimbildung kommt es, wenn sich in Abwesenheit von Nukleationskeimen aus Molekül- bzw. Atomclustern stabile Partikel bilden. Zu diesen Prozessen kommt es bei relativ hoher Übersättigung des Dampfes. Vorläufer der Partikel sind die sogenannten kritischen Cluster, die aus ca. 10 bis 100 Molekülen bestehen. Diese sind in einem labilen Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Dampf-Phase. Verliert der Cluster Moleküle, ist die Wahrscheinlichkeit, dass er thermisch zerfällt, hoch. Zerfällt der kritische Cluster nicht, sondern wächst stabil weiter, bilden sich aus den Clustern Keime. Typischerweise erfolgt die Keimbildung in weniger als einer Mikrosekunde, während das Wachstum der Keime im Millisekunden-Bereich liegt. Im späteren Verlauf kommt es zu Koagulation bzw. Koaleszenz [9, 10]. In Abbildung 2.2 sind unterschiedliche Entwicklungsphasen sowie die zeitliche Entwicklung des mittleren Radius einer Aerosolteilchenpopulation (durchgezogene Linie) von der Keimbildung über das Wachstum bis zur Koagulation bzw. Koaleszenz darge-

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

stellt. Das Wachstum der Keime (gestrichelte Linie) beginnt nach der Keimbildungsphase. In dieser Phase ist das Wachstum der Partikel kinetisch bestimmt (freimolekularer Bereich, Größenbereich ca. 10 nm). Im Übergangsbereich (10 – 200 nm) ändert sich kontinuierlich der Mechanismus des Wachstumsprozesses in Richtung eines diffusionsbestimmten Wachstums. Im darauffolgenden Kontinuumsbereich ist das Wachstum dann rein diffusionsbestimmt. Zur Unterscheidung zwischen dem Kontinuum und dem freimolekularen Bereich wird die Knudsen-Zahl herangezogen. Die Knudsen-Zahl (Kn) ist als der Quotient der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle und einer geometrischen Bezugslänge z.B. Durchmesser des Primärpartikels definiert. In dem Bereich $Kn < 1$ gelten die Gesetze der Gasdynamik kontinuierlicher Medien, während für $Kn > 1$ die kinetischen Gesetze der Gastheorie stark verdünnter Medien gelten.

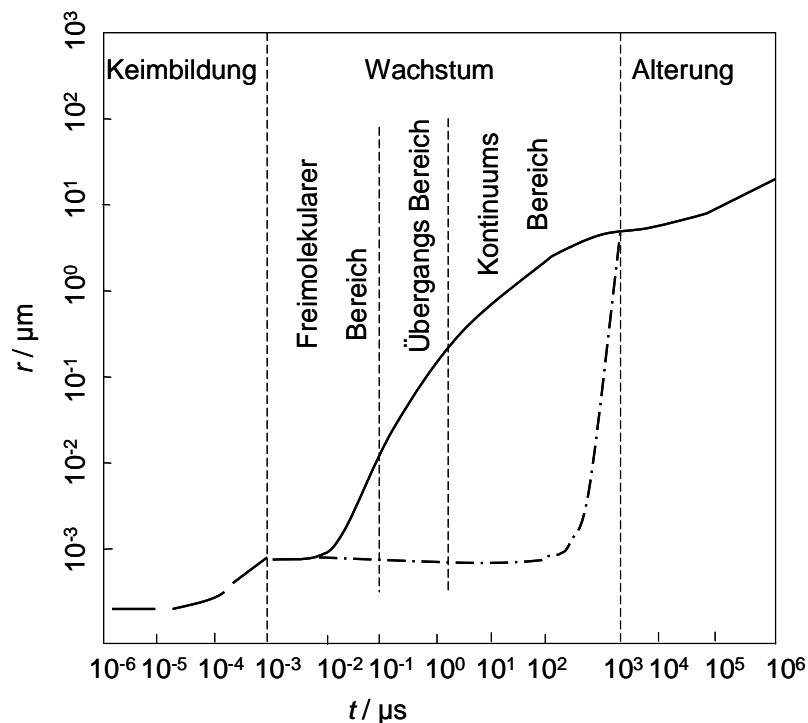


Abbildung 2.2: Beispiel einer zeitlichen Entwicklung des mittleren Radius einer Aerosolpartikelpopulation von der Keimbildung über das Wachstum bis zur Koagulation bzw. Koaleszenz [8].

Nach Erreichen eines intermediären Gleichgewichtszustandes beginnt mit dem Hineinwandern in den Bereich des kritischen Radius (gepunktete Linie) der Koagulation- bzw. Koaleszenzprozess [8, 11].

Aus Abbildung 2.2 ist ersichtlich, dass die einzelnen Phasen der Entstehung, des Wachstums und der Alterung eines Aerosols ineinander übergehen. Es empfiehlt sich daher, mit einer geeigneten Methode, die Entwicklung eines Aerosols vom Monomer eines übersätti-

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

gen Dampfes über die Bildung des kritischen Clusters bis hin zum makroskopischen Teilchen zu studieren.

Keimbildung ist der erste Teilprozess, der einen Phasenübergang einleitet. Wesentliches Merkmal der Keimbildung ist, dass die neue bei den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabile Phase zunächst durch Keime aus der alten, metastabilen Phase ausgebildet wird. Bei der theoretischen Beschreibung der Keimbildung wird zwischen den Theorien die auf der Basis des klassischen Ansatzes (basierend auf der Kapillaritätsnäherung) [4] und denen die auf grundsätzlich anderen Ansätzen beruhen unterschieden. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Theorien sind anhand ihrer jeweiligen Cluster-Definitionen in der Abbildung 2.3 veranschaulicht [6].

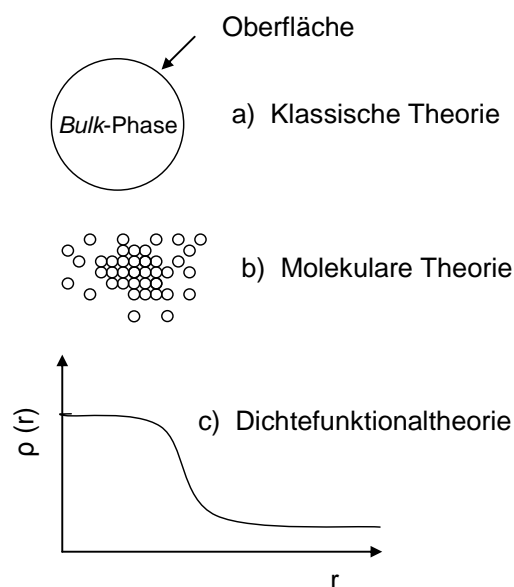


Abbildung 2.3: Unterschiede zwischen den Grundkonzepten der Keimbildungstheorien erklärt anhand ihrer jeweiligen Cluster-Definitionen: a) Klassische Theorie, b) Molekulare Theorie, c) Dichtefunktionaltheorie.

In der klassischen Theorie können die Keime mit den Eigenschaften der mikroskopischen *Bulk-Phase* beschrieben werden (Abbildung 2.3a). Der große Vorteil hierbei ist, dass die Keimbildungsrate aus den makroskopisch messbaren Größen errechnet werden kann.

In der molekularen Theorie wird der Keim als eine clusterförmige Ansammlung von Molekülen betrachtet (Abbildung 2.3b). Dieser Ansatz ist äußerst anspruchsvoll, da er präzise Informationen über die intermolekularen Wechselwirkungsprozesse, die im Cluster stattfinden, benötigt. Molekular-dynamische (MD) Simulationen sind für diesen Ansatz besonders geeignet [10].

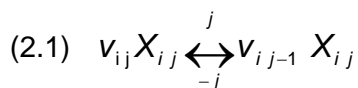
Der Ansatz, auf dem die Dichtefunktionaltheorie beruht, wird durch das Dichteprofil in Abbildung 2.3c) schematisch dargestellt. Diese Theorie dient zur Berechnung der Struktur von

Atomen, Molekülen und Festkörpern und wird sowohl in der theoretischen Physik als auch in der theoretischen Chemie angewendet.

Von all den hier erwähnten Keimbildungstheorien werden die Ansätze, die auf Basis der klassischen Keimbildungstheorie beruhen, in der Praxis am häufigsten verwendet. Auf diese Ansätze wird im Kapitel 2.3 detaillierter eingegangen.

2.2 Chemische Reaktionskinetik

In klassischen Keimbildungstheorien geht man von Funktionen mit kontinuierlichen physikalischen Stoffeigenschaften aus. Für die Beschreibung von Clustern allerdings verlieren die kontinuierlichen Funktionen ihren physikalischen Sinn und deren Verwendung ist äußerst zweifelhaft. Chemische Reaktionskinetik ist für die Beschreibung von solchen Phänomenen besser geeignet, da sie die Änderung der Molekül- und Clusterkonzentration durch Elementarreaktionen beschreibt. Prozessbedingungen bestimmen, wie schnell die einzelnen Elementarreaktionen, die den Mechanismus beschreiben, sind [15].



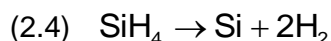
Eine allgemeine Form der Elementarreaktionsgleichung stellt die Gleichung 2.1 dar. In dieser Gleichung sind v_{ij} die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies X_i in der Reaktion j .

$$(2.2) \quad R_j = k_j \prod_{i=1}^N [X_i]^{v_{i,j}} - k_{-j} \prod_{i=1}^N [X_i]^{v_{i,-j}}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit R_j der Elementarreaktion, mit dem Koeffizient der Vorwärtsreaktion k_j und dem Koeffizient der Rückwärtsreaktion k_{-j} , ist mit der Gleichung 2.2 definiert. Die Koeffizienten der Vorwärts- und der Rückwärtsreaktion werden nach dem Arrheniusansatz bestimmt.

$$(2.3) \quad k_j = A_j T^n \exp\left(-\frac{T_{a,j}}{T}\right)$$

In der Gleichung 2.3 steht A_j für den kinetischen Vorfaktor, $T_{a,j}$ ist die Aktivierungstemperatur und n ist ein reeller Exponent.



Die Pyrolyse von Silan kann am einfachsten mit der Gleichung 2.4 beschrieben werden. Aus thermodynamischer Sicht handelt es sich bei der Gleichung 2.4 um eine Reaktion, deren Gleichgewicht ab einer Temperatur von 773 K vollständig auf der Seite der Produkte liegt. Weiterhin ist die Reaktion leicht exotherm [55].

Zahlreiche Untersuchungen sind durchgeführt worden, um die Kinetik bzw. den Mechanismus der Pyrolyse von Silan zu ermitteln. Hierbei wurden die wichtigsten kinetischen Vorfaktoren und Aktivierungsenergien meistens experimentell ermittelt. Die Parameter, die nicht

gemessen werden können, werden abgeschätzt oder mit Modellen berechnet. Im Kapitel 5 werden die zwei in dieser Arbeit verwendeten Ein- und Zweischrittmechanismen näher beschrieben.

2.3 Klassische Keimbildungstheorie

Bei der theoretischen Beschreibung der Keimbildung unterscheidet man zwischen Theorien, die auf Basis des klassischen Ansatzes von Becker und Döring [4] beruhen und grundsätzlich anderen Ansätzen. Hier werden die Grundzüge der klassischen Keimbildungstheorie nach Becker und Döring [4] vorgestellt. Keimbildung ist der erste Schritt bei der Entstehung einer neuen festen Phase. Die Keime sind definiert als kritische Cluster von Molekülen einer neuen Phase, die sich mit ihrer sie umgebenden Mutterphase in einem labilen Gleichgewicht befinden. Das bedeutet, dass beim Phasenübergang ein aus n^* Molekülen bestehender kritischer Cluster bei Nettoverlust eines Moleküls zerfällt, während der Nettozugewinn eines Teilchens zum Wachstum bis hin zu einem makroskopischen Tropfen führt. Ein Keim kann als sphärisches Gebilde, welches die gleichen physikalischen Eigenschaften wie die makroskopische Phase hat, definiert werden [3]. Unter dieser Annahme kann die Gibbs-Thomson-Gleichung (Gleichung 2.5), die das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck eines kleinen Tröpfchens p_r zu dem Sättigungsdruck der tröpfchenbildenden Substanz $p_{\text{Sättigung}}$ beschreibt, definiert werden [3],

$$(2.5) \quad \frac{p_r}{p_{\text{Sättigung}}} = \exp \left\{ \frac{2 \sigma M_v}{R T \rho_l r} \right\}$$

wobei σ die Grenzflächenspannung der makroskopischen flüssig-Gas Grenzfläche, ρ_l die makroskopische Dichte der flüssigen Phase und M_v die Molmasse des Dampfes ist. r ist der Radius des als kugelförmig angenommenen Clusters, k ist die Boltzmann Konstante und T die Temperatur. Übersättigung kann anhand des Verhältnisses zwischen dem Partialdruck p_i und dem Sättigungsdampfdruck $p_{s,i}$ der betrachteten Komponente i abgeschätzt werden:

$$(2.6) \quad S = \frac{p_i}{p_{s,i}}$$

Berücksichtigt man, dass aus der Teilchenzahl n im Cluster in Verbindung mit dem sich aus der Dichte der flüssigen Phase ergebenden Molekülvolumen v_l das Volumen des Clusters nach

$$(2.7) \quad n v_l = \frac{4 \pi r^3}{3}$$

berechnet werden kann, erhält man unter der Voraussetzung des labilen Gleichgewichtes zwischen Keim und umgebender Dampfphase aus Gleichung (2.5), die Anzahl der Moleküle im kritischen Keim [6].

$$(2.8) \quad n^* = \frac{32 \pi v_l^2 \sigma^3}{3 (k T \ln S)^3}$$

Die von Becker und Döring (BD) [4] verwendete klassische Keimbildungsenthalpie (Gleichung 2.9) eines kritischen Keimes mit n^* Molekülen, setzt sich zusammen aus dem n^* -fachen der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ in der flüssigen Phase und in der Gasphase (Gleichung 2.10) und der zu überwindenden Oberflächenenergie beim Aufbau der Oberfläche (Gleichung 2.11) [16, 2].

$$(2.9) \quad \Delta G_{BD}^* = n^* \Delta\mu + \sigma A_{n^*} = \Delta\mu + 4 \pi \sigma r^2$$

$$(2.10) \quad \Delta\mu = \mu_l + \mu_g = -k T \ln S$$

$$(2.11) \quad A_{n^*} = 4 \pi r^{*2}$$

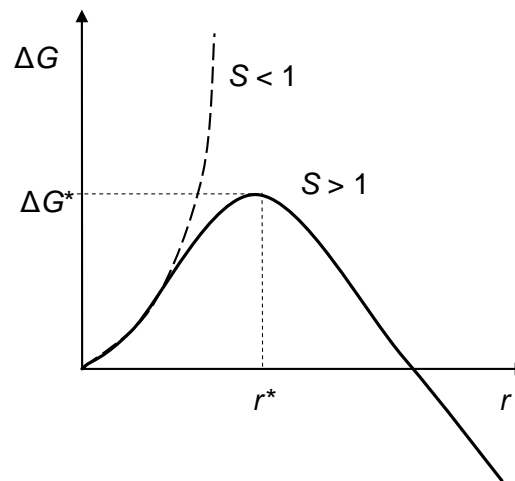


Abbildung. 2.4: Schematische Darstellung der freien Keimbildungsenthalpie ΔG als Funktion des Radius r eines Clusters mit n Molekülen im übersättigten ($S > 1$) und im nicht gesättigten ($S < 1$) Zustand. Das Maximum von ΔG^* determiniert nach der klassischen Theorie den Radius des kritischen Keimes r^* [28].

Zur Verdeutlichung der Existenz einer kritischen freien Keimbildungsenthalpie ist in der Abbildung 2.4 die freie Keimbildungsenthalpie ΔG als Funktion des Clusterradius dargestellt.

Während im untersättigten Zustand $S < 1$ die ΔG ins Unendliche wächst, durchläuft sie im übersättigten Zustand $S > 1$ ein Maximum. Dieses Maximum entspricht der zur Bildung des kritischen Keimes nötigen freien Enthalpie ΔG^* [4, 28].

Die Keimbildungsgeschwindigkeit J kann allgemein für alle Ansätze, die auf der klassischen Theorie basieren, definiert werden als:

$$(2.12) \quad J = K \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{kT} \right)$$

Wobei es je nach theoretischem Ansatz für die Keimbildungsenthalpie und den kinetischen Vorfaktor unterschiedliche Ausdrücke gibt. Becker und Döring haben den kinetischen Vor-

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

faktor K untersucht [4]. Das Ergebnis ist die Keimbildungsgeschwindigkeit der klassischen Keimbildungstheorie nach Becker und Döring

$$(2.13) \quad J_{BD} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} v_l \left(\frac{p_v}{kT} \right)^2 \exp \left(- \frac{16 \pi v_l^2 \sigma^3}{3 (kT)^3 (\ln S)^2} \right)$$

Girshik und Chiu [16] haben die Keimbildungsenthalpie im Gegensatz zu Becker und Döring wie folgt definiert:

$$(2.14) \quad \Delta G_{GC}^* = - (n^* - 1) \Delta \mu + \sigma A_{n^*} - \frac{\overbrace{(36\pi)^{\frac{1}{3}} (v_l)^{\frac{2}{3}} \sigma}^K}{kT}$$

Für die Keimbildungsgeschwindigkeit nach Girshik und Chiu [16] (GC) gilt somit

$$(2.15) \quad J_{GC} = K \exp \left(- \frac{\Delta G_{GC}^*}{kT} \right)$$

Die Keimbildungsgeschwindigkeit nach Girshik und Chiu [16] J_{GC} ergeben gegenüber den Keimbildungsgeschwindigkeiten nach Becker und Döring eine veränderte Abhängigkeit von der Temperatur T und der Übersättigung S . Die sich nach Girshik und Chiu ergebenden Keimbildungsgeschwindigkeiten liegen bei gleicher Übersättigung und Temperatur um mehrere Größenordnungen höher als bei Becker und Döring

Girshik und Chiu haben erkannt, dass die klassische Theorie nach Becker und Döring nicht selbstkonsistent ist, da sie selbst für Monomere eine freie Bildungsenthalpie vorhersagt. Um der notwendigen Bedingung $\Delta G_{(n=1)} = 0$ zu genügen, führen die Autoren in der Gleichung 2.14 den Zusatzterm K ein. Da Girshik und Chiu die Inkonsistenz der klassischen Theorie behoben haben, wird ihre theoretische Beschreibung auch selbstkonsistente klassische Keimbildungstheorie (*SKKT*) genannt.

Hier sind nur zwei Ansätze für die Beschreibung der Keimbildungsgeschwindigkeit erwähnt. Weitere Ansätze, die auf Basis der klassischen Keimbildungstheorie beruhen, sind in der Literatur zu finden [19, 20].

In übersättigten Systemen laufen homogene Keimbildung, Verdunstung und Kondensation parallel ab. Bei starker Übersättigung ist die homogene Keimbildung der dominierende Bildungsmechanismus [4, 8]. Wenn die Übersättigung abnimmt, kommt es zum Wachstum von Clustern und Partikeln durch Anlagerung aus der Gasphase. Dieser Phasenübergang wird als Kondensation bezeichnet [4, 8]. Kondensation wird wesentlich durch den Transport von Gasspezies zur Partikeloberfläche und vom Gleichgewichtszustand bestimmt. Bei der Abschätzung der Geschwindigkeit dieses Prozesses muss anhand der Knudsen-Zahl zwischen dem freimolekularen und dem Kontinuumsbereich unterschieden werden. Hier wird die Knudsen-Zahl als der Quotient zwischen der mittleren freien Weglänge der kondensierten

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

Spezies I_p und dem Partikeldurchmesser d_p definiert. Im Kontinuumsbereich kann der Fluss der Moleküle zur Partikeloberfläche F_c mit der Gleichung 2.16 abgeschätzt werden.

$$(2.16) \quad F_c = \frac{2\pi D(p_1 - p_{d,1})}{k_B T}$$

p_1 und $p_{d,1}$ stehen für den Partialdruck der kondensierenden Komponente und für den Satt-dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche mit Durchmesser d ; D ist ihr Diffusionskoeffizient.

Im freimolekularen Bereich kann die Kondensationsgeschwindigkeit anhand der kinetischen Gastheorie untersucht werden. Hier kann der Akkommodationskoeffizient als eine Art Wirkungsgrad interpretiert werden. Zum weiteren Partikelwachstum können auch die chemischen Reaktionen, die auf der Partikeloberfläche stattfinden, beitragen. Das Wachstum erfolgt dabei durch Anlagerung von Reaktionsprodukten an der Partikeloberfläche.

2.4 Koagulation

Bei ausreichend hoher Partikelkonzentration in einem Aerosol kommt es zu Stößen zwischen den einzelnen Partikeln. Zur Charakterisierung der Beweglichkeit eines Partikels in einem Gas kann die Knudsen-Zahl Kn herangezogen werden. Sie ist definiert als Verhältnis zweier charakteristischer Längen, die den Gaszustand und die Geometrie beschreiben [23, 28]

$$(2.17) \quad Kn = \frac{\lambda}{L} = \frac{2\lambda}{d_p}$$

Als charakteristische makroskopische Länge L wird hier der Partikelradius angenommen. Die charakteristische Länge des Gases ist die mittlere freie Weglänge eines Moleküls λ , die nach der kinetischen Gastheorie aus makroskopischen Stoffdaten berechnet werden kann [27, 28].

$$(2.18) \quad \lambda = \frac{2\eta}{\rho} \sqrt{\frac{\pi M}{8RT}}$$

In der Gleichung 2.18 steht η für die dynamische Viskosität, ρ für die Dichte, R für die Gas-konstante, T für die Temperatur und M für die molare Masse des Gases oder des Gasgemisches. Die Knudsen-Zahl Kn wird zur Charakterisierung von verschiedenen Strömungen benutzt. Mit Knudsen-Zahlen, die kleiner als $Kn = 0,01$ sind, wird Kontinuumsströmung charakterisiert. Eine nahezu freie Molekülströmung ist mit Knudsen-Zahlen zwischen $0,1 < Kn < 10$ definiert, während sich die Gleitströmung im Bereich $0,01 < Kn < 0,1$ befindet [20].

Wenn zwei Partikel aufgrund ihrer Relativgeschwindigkeit miteinander kollidieren, dann können sie entweder aneinander haften oder sich wieder trennen. Ob die Partikel aneinander haften bleiben, hängt von ihren mikroskopischen Bindungsmechanismen ab. Van-der-Waals'sche, Coulomb'sche oder magnetische Kräfte halten die Partikel zusammen. Für Par-

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

tikel, die kleiner als 1 μm sind, ist die Haftwahrscheinlichkeit praktisch gleich eins, da die van-der-Waals-Kräfte deutlich dominieren [10, 24]. Wenn die Partikel nach dem Stoß aneinander haften bleiben und ein neues Partikel formen, dann spricht man von Koagulation. Kollision zwischen den Partikeln ist die Voraussetzung für den Koagulationsprozess. Der Kollisionskoeffizient zweier Partikel i und j , die sich mit der Relativgeschwindigkeit u_{rel} bewegen und einen Stoßquerschnitt A_{quer} haben, kann mit der Gleichung 2.19 beschrieben werden.

$$(2.19) \quad \beta_{i,j} = A_{quer} u_{rel}$$

Die klassische Koagulationstheorie geht davon aus, dass nach der Kollision zwischen zwei Partikeln diese instantan miteinander verschmelzen und ein neues kugelförmiges Partikel bilden. Durch diesen Prozess verringert sich die Anzahl der Partikel, und ihre Größe nimmt zu. Zur besseren Verdeutlichung des Einflusses der Koagulation auf die Partikelgrößenverteilung wird die Anzahl der Stöße N_{xy} pro Zeiteinheit zwischen Partikeln mit Volumen $v_{p,x}$ und $v_{p,y}$ definiert.

$$(2.20) \quad N_{xy} = \beta(v_{p,x}, v_{p,y}) n_{v_{p,x}} n_{v_{p,y}}$$

Hier stehen $n_{v_{p,x}}$ und $n_{v_{p,y}}$ für die jeweiligen Partikelkonzentrationen und β für den Kollisionskoeffizienten. Letzterer ist von der Partikelgröße und der Partikelmorphologie sowie von den Eigenschaften der Strömung, wie z.B. vom Druck oder der Temperatur, abhängig. Die Änderung der Partikelanzahl einer diskreten Verteilungsfunktion $n_{p,v,z}$ aufgrund der Koagulation kann mit der Gleichung 2.21 beschrieben werden.

$$(2.21) \quad \frac{dn_{p,v,z}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{x+y=z} N_{xy} - \sum_{x=1}^{\infty} N_{x,z}$$

Die Produktionsgeschwindigkeit von Partikeln mit Volumen $v_{p,z}$, die aus einem Partikel mit Volumen $v_{p,x}$ und einem Partikel mit Volumen $v_{p,y}$ ($v_{p,x} + v_{p,y} = v_{p,z}$) bestehen, ist mit dem ersten Term auf der rechten Seite der Gleichung 2.21 definiert. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt den Verlust von Partikeln mit Volumen $v_{p,z}$ aufgrund von Stößen mit allen anderen Partikeln. Der Faktor 1/2 muss eingeführt werden, da in der Summe jede Kollision doppelt gezählt wird. Gleichung 2.21 ist auch unter dem Namen ihres Entwicklers als Smoluchowski Gleichung bekannt [8, 53]. Bei der Betrachtung größerer Partikel kann anstelle der diskreten Verteilungsfunktion $n_{p,v,z}$ die kontinuierliche Verteilungsfunktion $N(v_p)$ eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Koagulation kann die Gleichung 2.21 wie folgt umgeformt werden.

$$(2.22)$$

$$\frac{dN(v_p)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^{v_p} \beta(v_p - \bar{v}_p, \bar{v}_p) N(v_p - \bar{v}_p) N(\bar{v}_p) d\bar{v}_p - N(v_p) \int_0^{v_p} \beta(v_p, \bar{v}_p) N(\bar{v}_p) d\bar{v}_p$$

Die Lösung dieser Gleichung hängt von der Definition des Kollisionskoeffizienten ab. Wenn zwei Partikel kollidieren, sofort miteinander verschmelzen und ein neues Partikel bilden,

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

dann kann der Kollisionsdurchmesser d_c durch einen volumenäquivalenten Durchmesser d_p ersetzt werden. Partikel, deren volumenäquivalenter Durchmesser $d_p < 1 \mu\text{m}$ ist, kollidieren überwiegend aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung.

Im freimolekularen Bereich verhalten sich Partikel wie Gasmoleküle, während sie sich im Kontinuumsbereich anders verhalten. Da der Kollisionskoeffizient für die beiden unterschiedlichen Bereiche anders definiert wird, muss zuerst anhand der Knudsen-Zahl bestimmt werden, in welchem der beiden Bereiche die Koagulation stattfindet.

Im Kontinuumsbereich kann der Kollisionskoeffizient β wie folgt definiert werden [15, 28]:

$$(2.23) \quad \beta_C = \frac{2 k_B T}{3 \eta_{\text{Gas}}} \left(\frac{1}{m_i^{1/3}} + \frac{1}{m_j^{1/3}} \right) (m_i^{1/3} + m_j^{1/3})$$

In der Gleichung 2.23 steht m_i für die Masse des Partikels, k_B für die Boltzmann Konstante und T für die Temperatur.

Im freimolekularen Bereich verhalten sich Partikel wie Moleküle, für die wiederum ein Starrkörperverhalten angenommen wird. Für die Abschätzung des Kollisionskoeffizienten im freimolekularen Bereich kann der aus der kinetischen Gastheorie stammende Kollisionskoeffizient für Moleküle eingesetzt werden.

$$(2.24) \quad \beta_{FM} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left(\frac{6 k_B T}{\rho_{\text{Partikel}}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^{1/2} (m_i^{1/3} + m_j^{1/3})^2$$

In der Realität bilden sich aber Partikelagglomerate und Partikelaggregate, die aus nicht vollständig koaleszierten Partikeln bestehen. Auf die Struktur und die Größe der Partikelagglomerate haben viele Größen, wie der Druck oder die Temperatur, einen erheblichen Einfluss. Kollisions- und Koaleszenzprozesse werden von so gebildeten Partikelagglomeraten wesentlich beeinflusst [29, 43]. Hierbei handelt es sich um morphologisch sehr komplexe Strukturen, deren vollständige mathematische Beschreibung nicht möglich ist. Die Morphologie der Agglomerate wurde mit Hilfe von verschiedenen Ansätzen [71, 29, 33] untersucht. Die Struktur und die wesentlichen Eigenschaften der Agglomerate lassen sich mit Hilfe einer fraktalen Dimension beschreiben. Anhand der fraktalen Dimension D_f und dem Vorfaktor A kann der Zusammenhang zwischen der Primärpartikelanzahl n_{pp} in einem Agglomerat und dem Verhältnis der Einhüllenden des Agglomeratvolumens v_p und des Primärpartikelvolumens v_{pp} hergeleitet werden [27, 29].

$$(2.25) \quad n_{pp} = \frac{v_p}{v_{pp}} = A \left(\frac{d_c}{d_{pp}} \right)^{D_f}$$

Das fraktale Konzept ist nicht in der Lage, alle Eigenschaften von Agglomeraten zu beschreiben. Es kann aber gesagt werden, dass alle Partikel mit gleicher fraktaler Dimension sich ähnlich verhalten. Dieses Modell kann nur in Bereichen angewendet werden, in denen die

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

Primärpartikelanzahl $n_{pp} \gg 1$ ist. Für kleine Agglomerate, die nur aus wenigen Primärpartikeln bestehen, ist dieses Konzept nicht geeignet [15, 28]. Des Weiteren wird angenommen, dass ein Agglomerat aus monodispersen Primärpartikeln aufgebaut ist, was in der Regel nicht der Realität entspricht [26]. Abhängig vom Wachstumsprozess bilden sich Agglomerate mit unterschiedlichen fraktalen Dimensionen [10].

Die Größe der Agglomerate bzw. der Primärpartikel hängt von der Wechselwirkung zwischen Kollision und Verschmelzung ab. Der Koagulationsprozess kann mit Hilfe der charakteristischen Koagulationszeit mit anderen Prozessen verglichen werden.

$$(2.26) \quad \frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{N(v_p)} \frac{dN(v_p)}{dt}$$

Die Koaleszenz bzw. das Verschmelzen der Partikel miteinander spielt eine wichtige Rolle, weswegen sie im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird.

2.5 Koaleszenz

Klassische Sintertheorien gehen davon aus, dass zwei Partikel nach einem Stoß durch einen „dünnen Sinterhals“ (Abbildung 2.5) miteinander verbunden sind. Im weiteren Verlauf der Partikelkoaleszenz wächst der Sinterhals. Das Wachstum des Sinterhalsdurchmessers erfolgt durch verschiedene Mechanismen und ist stark von der Temperatur und dem Material abhängig. Die Partikelkoaleszenz bestimmt, bei konstant bleibender Partikelmasse, die Agglomeratoberfläche. Die Thermodynamik besagt, dass sich ein Partikelagglomerat im Gleichgewicht befindet, wenn sein thermodynamisches Potenzial ein Minimum erreicht hat. Dazu muss eine Minimierung der Oberfläche und damit der freien Oberflächenenergie erfolgen.

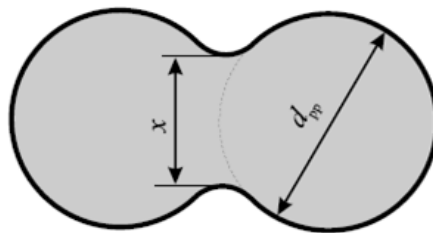


Abbildung. 2.5: Schematische Darstellung von zwei koaleszierten Partikeln [28].

Das Wachstum des Sinterhalsdurchmessers, der gleichzeitig auch als charakteristische Größe eingesetzt wird, kann mit folgendem Ansatz abgeschätzt werden [28].

$$(2.27) \quad \left(\frac{x}{d_{pp}} \right)^n = C \frac{t}{d_{pp}^m}$$

Hierbei steht C für einen Koeffizienten, der von der Temperatur und den Materialeigenschaften abhängig ist. m und n sind die Exponenten, die den Massentransport zum Hals zwi-

schen den Partikeln charakterisieren [28]. Dieser Ansatz gilt solange das Verhältnis zwischen dem Sinterhalsdurchmesser x und dem Primärpartikeldurchmesser d_{pp} ein Wert von 0.3 nicht überschreitet ($x/d_{pp} < 0,3$) [28]. Die wichtigsten Transportmechanismen bei der Versinterung kristalliner Materialien sind Oberflächendiffusion (OD), die Korngrenzflächen-diffusion (KGD), die Volumendiffusion (VD) und die Gasphasendiffusion durch Verdunstung bzw. Kondensation (VK), wie in der Abbildung 2.6 dargestellt [28]. Die Korngrenzflächen-diffusion transportiert Material entlang der Korngrenzen zur Agglomeratoberfläche. Im Gegensatz dazu transportiert der Volumenmechanismus das Material durch das Partikelvolumen. Die Geschwindigkeit der einzelnen Mechanismen hängt von der Temperatur, dem Primärpartikeldurchmesser und von den Eigenschaften des Partikelmaterials ab. Kruis et al. [29] haben gezeigt, dass für Silizium über 1000 K Oberflächen- und Korngrenzdiffusion die entscheidenden Sintermechanismen sind. Da diese beiden Mechanismen experimentell fast nicht zu unterscheiden sind, wurde nur die Korngrenzdiffusion betrachtet. Bei der Untersuchung von Sinterprozessen ist meistens die charakteristische Sinterzeit τ_f , die für eine vollständige Koaleszenz benötigt wird, von Interesse. Um die charakteristische Sinterzeit berechnen zu können, muss ein Verhältnis von Sinterhals zu Primärpartikeldurchmesser definiert werden. Es wird angenommen, dass zwei Primärpartikel mit einem Durchmesser d_{pp} zu einem neuen Partikel mit dem Durchmesser x koaleszieren, so dass $x/d_{pp} = 2^{1/3}$ gilt.

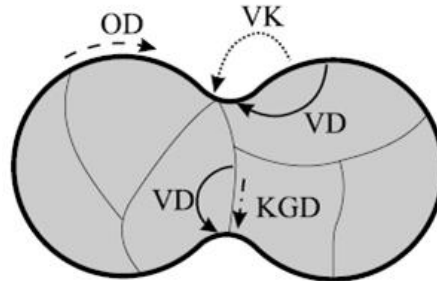


Abbildung. 2.6: Schematische Darstellung der Diffusionswege, bei denen die Koaleszenz eine Rolle spielt [28].

Aus der Gleichung 2.23 ergeben sich dann Ausdrücke für die charakteristische Sinterzeit [13, 15].

$$(2.28) \quad \tau_{KGD} = \frac{2^{\frac{6}{3}} k_B T}{20 D_{KGD} \delta \sigma_{f,g} v_1} \left(\frac{d_{pp}}{2} \right)^4$$

$$(2.29) \quad \tau_{VD} = \frac{2^{\frac{5}{3}} k_B T}{80 D_{VD} \sigma_{f,g} v_1} \left(\frac{d_{pp}}{2} \right)^3$$

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

$$(2.30) \quad \tau_{OD} = \frac{2^{\frac{7}{3}} k_B T}{56 D_{OD} \sigma_{f,g} v_1^{\frac{4}{3}}} \left(\frac{d_{pp}}{2} \right)^4$$

Hier steht D_i für verschiedene Diffusionskoeffizienten, δ für die Korngrenzbreite und v_1 für das Molekülvolumen. Die zeitliche Änderung der Partikelagglomeratoberfläche a_p ist eine wichtige Eigenschaft, die mit der Gleichung 2.31 beschrieben werden kann.

$$(2.31) \quad \frac{\partial a_p}{\partial t} = - \frac{(a_p - a_{sph})}{\tau_{Koalesz}}$$

In diesem phänomenologischen Ansatz ist die zeitliche Änderung der Oberfläche proportional zur überschüssigen Oberfläche. Letztere ist die Differenz zwischen der aktuellen Oberfläche des Partikelpaares a_p und der Oberfläche der volumengleichen Kugel a_{sph} [11, 26]. Die Morphologie der entstandenen Partikel wird durch die Wechselwirkung zwischen Koagulation und Koaleszenz bestimmt. Für den Fall, dass die Sinterzeit τ_f kleiner als die Koagulationszeit τ_c ist, gilt die klassische Koagulationstheorie und es werden sphärische Partikel gebildet ($\tau_f \ll \tau_c$). Im Fall, dass $\tau_f \gg \tau_c$ ist, werden dendritische Strukturen gebildet. In der Abbildung 2.7 ist schematisch die Abhängigkeit der Partikelmorphologie vom Verhältnis zwischen der charakteristischen Koagulationszeit und Koaleszenzzeit dargestellt.

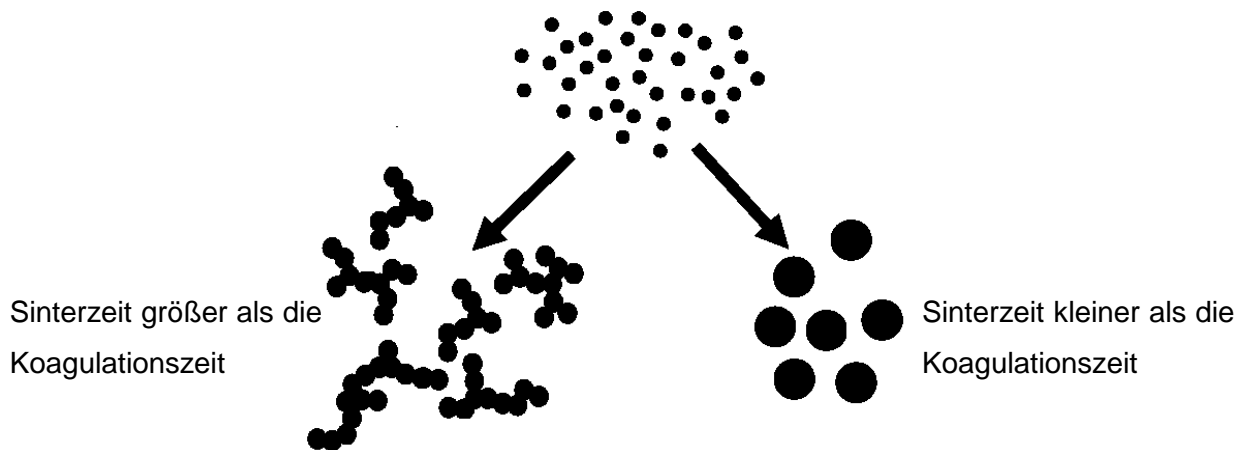


Abbildung. 2.7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Partikelmorphologie vom Verhältnis zwischen der charakteristischen Koagulationszeit und Koaleszenzzeit [28].

Um die Koagulations- und Koaleszenzprozesse zu beschreiben, wurden hier Modelle vorgestellt, deren Anwendbarkeit nicht immer gerechtfertigt ist. Bei der Beschreibung des Koaleszenzprozesses geht man von der Annahme aus, dass die zeitliche Änderung der Oberfläche von der überschüssigen Oberfläche linear abhängig ist. Diese Annahme ist allerdings nur im Endstadium der Koaleszenz zweier Partikel ($n_{pp} = 2$) zutreffend [11]. Bei der Beschreibung von Koagulationsprozessen sollte das fraktale Konzept kritisch betrachtet

werden. Dieses Konzept kann nur bei Agglomeraten, die aus sehr vielen Primärpartikeln bestehen ($n_{pp} \gg 1$), angewendet werden. Ein weiterer Schwachpunkt dieser Modelle ist die Verwendung der *Bulk-Stoffdaten* zur Berechnung der Koaleszenz bzw. der Koagulation. Die in dieser Arbeit verwendeten und vorgestellten Modelle für die Beschreibung der Koagulations- und Koaleszenzprozesse von Silizium Partikeln entsprechen dem aktuellen Stand der Modellierung.

2.6 Modellierung der Gasphase

Die zuvor beschriebenen Prozesse der Partikeldynamik finden in einem strömenden Medium statt. Das Strömungsfeld hat somit einen wesentlichen Einfluss auf diese Prozesse, da es die Konzentrationen, Temperaturen und Verweilzeiten bestimmt. Transportprozesse haben einen starken Einfluss auf die Verteilung der Partikel und entsprechende Vorläuferspezies in der Gasphase. Die Atome und Moleküle bewegen sich (mit oder ohne den Einfluss äußerer Kräfte) auf Bahnen, die durch die Newton'schen Gesetze beschrieben werden. Die Grundlage der Strömungssimulation [7, 15] bilden die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie. Sie sollen an dieser Stelle für ein Kontrollvolumen V mit der Oberfläche A (jedem Oberflächenelement dA von V ist ein nach außen gerichteter Normalenvektor \vec{n} zugeordnet) eingeführt werden. Folgende Erhaltungsgleichungen ergeben sich für Masse, Impuls und Energie in integraler Form.

$$(2.32) \quad \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_A \rho \left(\vec{n} \cdot \vec{v} \right) dA = 0 \quad \text{Masse}$$

$$(2.34) \quad \int_V \frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} dV + \int_A \rho \vec{v} \left(\vec{n} \cdot \vec{v} \right) dA = \sum_i \vec{F}_{V,i} + \sum_i \vec{F}_{A,i} \quad \text{Impuls}$$

$$(2.35) \quad \int_V \frac{\partial (\rho h_0)}{\partial t} dV + \int_A \rho h_0 \left(\vec{n} \cdot \vec{v} \right) dA = \int_P \frac{\partial p}{\partial t} dV + \sum_i N_{V,i} + \sum_i N_{A,i} + \dot{Q} \quad \text{Energie}$$

Die spezifische Gesamtenthalpie h_0 enthält bereits die kinetische Energie.

$$(2.36) \quad h_0 = h + \frac{1}{2} \vec{v}^2 = u + \frac{p}{\rho} + \frac{1}{2} \vec{v}^2$$

F_V und F_A sind die Volumen- bzw. die Oberflächenkräfte, die auf das Fluidelement wirken. N_V und N_A sind die entsprechenden Leistungen. Q steht für den übertragenen Wärmestrom. Es müssen auch die partiellen Erhaltungsgleichungen der einzelnen Spezies gelöst werden, wenn chemische Reaktionen im betrachteten System stattfinden.

$$(2.37) \quad \int_V \frac{\partial \rho_i}{\partial t} dV + \int_A \left(\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i \right) \vec{n} dA = S_i$$

Hierbei steht j_i für den Diffusionsstrom und S_i für den chemischen Quellterm der Spezies i . Das strömende Medium wird als Kontinuum betrachtet. Die Integralform der Gleichungen 2.32 – 2.37 kann mit Hilfe des Satzes von Gauß und anschließender Differentiation in die konservative Differentialform überführt werden.

$$(2.38) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{Masse}$$

$$(2.39) \quad \frac{\partial (\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = \sum_i \vec{f}_{v,i} + \sum_i \nabla \cdot (\vec{f}_{A,i}) \quad \text{Impuls}$$

$$(2.40) \quad \frac{\partial (\rho h_0)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h_0 \vec{v}) = \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \left[\sum_i \vec{f}_{v,i} + \sum_i \nabla \cdot (\vec{f}_{A,i}) \right] \quad \text{Energie}$$

$$(2.41) \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i) = s_i \quad \text{Spezies } i$$

Hier ist $\vec{F}_{v,i} = \int_V \vec{f}_{v,i} dV$, $\vec{F}_{A,i} = \int_A \vec{f}_{A,i} \vec{n} dA$ und $S_i = \int_V s_i dV$.

$\vec{f}_{v,i}$ und $\vec{f}_{A,i}$ sind die spezifischen Volumen- bzw. Oberflächenkraftvektoren. Das Gleichungssystem 2.39 - 2.42 besteht aus gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen. Da ein solches System in der Regel nicht analytisch gelöst werden kann, müssen numerische Lösungsmethoden eingesetzt werden. Die numerische Lösung eines Systems von Differentialgleichungen beruht auf einer diskreten Beschreibung, bei der die eigentlich kontinuierlichen Zustandsgrößen nur an einigen diskreten Punkten im Raum und Zeit definiert sind. Eine Diskretisierung geschieht in dem Raum und Zeit durch ein Rechengitter in endlich viele Teile zerlegt werden. Bei der finite-Volumen-Methode wird das Integrationsgebiet in finite Volumen aufgeteilt, wobei die Zustandsgrößen in den Zellenmittelpunkten definiert sind. Die Differentialgleichung wird über das Volumen dieser Elemente integriert und die so gebildeten Volumenintegrale mit Hilfe des Satzes von Gauss in Oberflächenintegrale überführt. Anschließend wird das Oberflächenintegral in eine Summe über die Seitenflächen der Zelle aufgespalten [7, 15]. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die globale Konservativität, die automatisch gegeben ist, da sich aus dem Aufsummieren der Gleichungen sämtlicher Kontrollvolumina die Erhaltungsgleichung für das gesamte Lösungsgebiet ergibt. In dieser Arbeit wurde das kommerzielle finite-Volumen Programm Fluent verwendet. In Fluent sind Diskretisierungsmethoden erster, zweiter und dritter Genauigkeit im Ort implementiert. Es sollte darauf geachtet werden, Verfahren zu verwenden, die mindestens zweiter Ordnung

genau sind, da hier eine Halbierung der Gitterschrittweite eine Vervierfachung der Genauigkeit der Lösung verspricht. Zudem sind Verfahren erster Ordnung gewöhnlich mit einer hohen numerischen Dissipation behaftet und sollten wegen ihrer hohen Stabilität nur zum „Anrechnen“ einer stationären Lösung verwendet werden. Eine genauere Beschreibung zur Verwendung der Software und zu den implementierten numerischen Verfahren ist dem Benutzerhandbuch von Fluent [12] zu entnehmen.

2.7 Transport der Partikelphase

Die Transportprozesse im Fluid werden durch die Erhaltungsgleichungen der Kontinuumsmechanik beschrieben. Die numerische Lösung dieser Gleichungen erfolgt mit dem kommerziellen finite-Volumen-Programm Fluent. Neben der eigentlichen Lösung der Erhaltungsgleichungen bietet Fluent auch eine Fülle von Modellen zur Beschreibung des molekularen Transports (z.B. Viskosität, Wärmeleitung und Stoffdiffusion). Des Weiteren wird auf Fluent-eigene, numerische Methoden zur Bestimmung der chemischen Quellterme zurückgegriffen. Durch eine Programmierschnittstelle ist die Einbindung weiterer skalarer Transportgleichungen möglich. So können die Transportgleichungen, die für die Beschreibung der Partikelpopulation notwendig sind, eingebunden werden.

Inhomogene Geschwindigkeits- und Temperaturfelder können den Partikeltransport und die Partikeleigenschaften stark beeinflussen. Partikel werden entweder durch Konvektion oder Diffusion transportiert. Konvektion beschreibt den makroskopischen und die Diffusion den mikroskopischen Transport der Partikel [10, 28]. Wird die Konvektion allein betrachtet, bewegen sich die Partikel entlang der Stromlinien mit der Geschwindigkeit u . Demzufolge lautet die Partikelflussdichte durch Konvektion j_{Konv} [28]:

$$(2.42) \quad j_{Konv} = u N_P$$

Die Bewegung von Partikeln, die kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind, wird im Wesentlichen durch die Brown'sche Molekularbewegung beeinflusst. Durch Konzentrations- und Temperaturgradienten kommt es zu einer makroskopisch gerichteten Bewegung der Partikel. Die durch einen Konzentrationsgradienten j_{Diff} ausgelöste Partikelflussdichte ist mit der Gleichung 2.37 definiert.

$$(2.43) \quad j_{Diff} = -\nabla N_P \frac{k_B T}{3 \pi \eta d_p} C_C$$

Bei Partikelgrößen im Bereich der mittleren freien Weglänge λ ist ein Korrekturfaktor, der so genannte Cunningham-Faktor C_C , einzuführen. Zahlreiche Formeln für die Cunningham-Korrektur sind in der Literatur zu finden. In dieser Arbeit wurde folgende Formulierung des Faktors verwendet [10]:

2 Partikelerzeugung in der Gasphase

$$(2.44) \quad C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \left[1.257 + 4 \exp \left(-0.55 \frac{d_p}{2\lambda} \right) \right]$$

Elektrische und magnetische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die Einbindung der Gleichungen, die den Transport der Partikelphase beschreiben wird in Fluent über die Programmierschnittstelle (*user defined functions*, *UDF*) realisiert.

3 Aerosoldynamische Modelle und deren numerische Lösung

Unter einem Aerosol wird ein disperses System von sub- oder supermikronen Partikeln in einer Gasphase verstanden. Partikeleigenschaften wie das Partikelvolumen, die Partikeloberfläche, die Morphologie oder das Alter ändern sich im Ort und in der Zeit. Diese Eigenschaften der Partikel können mit Verteilungsfunktionen und deren Momenten charakterisiert werden. Die Änderung und der Transport der Verteilungsfunktion werden durch die Populationsbilanz mathematisch beschrieben. Eine Form dieser Bilanzgleichung ist die allgemeine aerosoldynamische Gleichung (*General Dynamics Equation, GDE*). Wenn das Partikelvolumen v_p als Partikeleigenschaft in die allgemeine aerosoldynamische Gleichung eingesetzt wird, ergibt sich folgende nicht lineare, partielle, integro Differentialgleichung [28]:

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{\partial n(v_p, x, t)}{\partial t}}_{\text{Instationär}} + \underbrace{\nabla \cdot (u n(v_p, x, t))}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\nabla \cdot (D(v_p, x, t) \nabla n(v_p, x, t))}_{\text{Diffusion}} = \\
 3.1 \quad & \underbrace{J(v_p^*, x, t) \delta(v_p^* - v_p)}_{\text{Keimbildung}} + \underbrace{\frac{\partial (G(v_p, x, t) n(v_p, x, t))}{\partial t}}_{\text{Wachstum}} + \\
 & \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^{v_p} \beta(v_p - \bar{v}_p, v_p) n(v_p - \bar{v}_p, x, t) n(\bar{v}_p, x, t) d\bar{v}_p}_{\text{Koagulation, Gewinn}} - \\
 & \underbrace{n(v_p, x, t) \int_0^\infty \beta(\bar{v}_p, v_p) n(\bar{v}_p, x, t) d\bar{v}_p}_{\text{Koagulation, Verlust}}
 \end{aligned}$$

Hierbei steht $n(v_p, x, t)$ für die Partikeldichteverteilung, die eine Funktion der Zeit t , des Ortes x und des Partikelvolumens v_p ist. D steht für den Diffusionskoeffizient der Partikel, u für die Fluidgeschwindigkeit und β für den Koagulationskoeffizient. Die linke Seite der Gleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Verteilungsdichtefunktion sowie den konvektiven und den diffusiven Partikeltransport. Im ersten Term auf der rechten Seite wird die Partikelbildungsgeschwindigkeit J und im zweiten Term die Partikelwachstumsgeschwindigkeit $G(v_p, x, t)$ berücksichtigt. Die beiden letzten Terme auf der rechten Seite beschreiben den Einfluss der Koagulation auf die Verteilungsdichtefunktion. Der Koagulationskoeffizient β in der Gleichung 3.1 wird so gewählt, dass er die Partikelgrößenverteilung vom freimolekularen Bereich bis hin zum Kontinuumbereich beschreibt. Die allgemeine aerosoldynamische Gleichung (3.1) kann nur in idealisierten, stark vereinfachten Fällen analytisch gelöst werden. Für technisch relevante Probleme ist eine numerische Lösung erforderlich [17, 15]. Populäre numerische Verfahren sind die Monte Carlo Methode [54], die verschiedenen Variationen der

Momenten Methode und die Methode der diskreten Populationsbilanz. Bei Letzteren werden die Partikeleigenschaften in feste oder bewegte Abschnitte diskretisiert [30, 31]. Mit diesem Ansatz kann die Gleichung 3.1 in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen überführt werden. Die Anzahl, der zu lösenden Differentialgleichungen hängt vom gewählten Ansatz ab. Die Wahl eines geeigneten Populationsmodells ist besonders wichtig, da nicht jedes Modell in der Lage ist, alle physikalischen und chemischen Prozesse zu berücksichtigen.

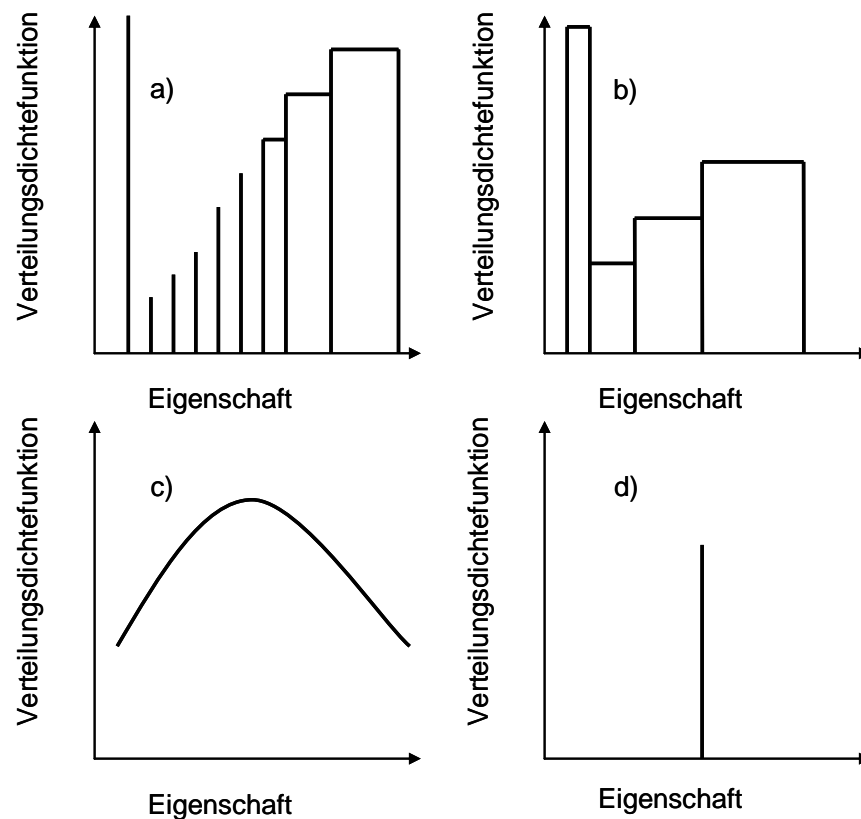


Abbildung 3.1: Verteilungsdichtefunktion im a) diskret-sektionalen Modell b) sektionalen Modell c) Momenten Modell und d) monodispersen Modell [28, 15].

Die wichtigsten Aerosolmodelle sind die diskret-sektionalen Modelle, die sektionalen Modelle, die Momenten-Modelle und die monodispersen Modelle. Die Reihenfolge entspricht der abnehmenden Komplexität der Modelle. Die Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Verteilungsdichtefunktion, wie sie in den unterschiedlichen Modellen abgebildet wird.

In den anschließenden Kapiteln 3.1 bis 3.4 werden die oben erwähnten Modelle näher beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das sektionale und das monodisperse Modell eingesetzt. In beiden Modellen wurden die Partikelanzahl, das Partikelvolumen und die Partikeloberfläche als Partikeleigenschaft verwendet. Im letzten Abschnitt 3.5 wird die numerische Lösung der verwendeten Modelle mittels des kommerziellen CFD-Codes Fluent vorgestellt.

3.1 Diskret-sektionale Modelle

Die Bildungs- und Wachstumsprozesse von Partikeln in der Gasphase können mit Hilfe des diskret-sektionalen Modells charakterisiert werden. Dieses Modell kombiniert die Eigenschaften der diskreten und der sektionalen Modelle. Damit z.B. der äußerst komplizierte Nukleationsvorgang berücksichtigt werden kann, muss die Anzahl der Monomere, Dimere und ...-mere dem Modell bekannt sein. Diskrete Modelle sehen für jede Größenklasse eine Transportgleichung vor, was einer direkten Beschreibung der Partikeldynamik entspricht. Der Übergang von der diskreten zur sektionalen Bilanzierung ist von dem betrachteten Fall abhängig. Im sektionalen Bereich wird die Partikelgrößenverteilung durch eine endliche Anzahl von Sektionen angenähert, was eine Reduzierung der Zahl zu lösender Transportgleichungen zur Folge hat. Innerhalb einer Sektion wird die verteilte Größe als konstant angenommen. Um die Änderung der Größenverteilung zu bestimmen, muss also pro Sektion eine Differentialgleichung gelöst werden. Sektionale Modelle werden im Kapitel 3.2 ausführlicher beschrieben. Die Genauigkeit und die Rechenzeit bei diesen Modellen hängen hauptsächlich von der Anzahl der gewählten Sektionen ab. Mit steigender Genauigkeit steigt die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen, was wiederum die Erhöhung der Rechenzeiten zur Folge hat. Aufgrund der hohen Rechenzeiten werden diese Modelle hauptsächlich zur Validierung anderer Modellansätze eingesetzt [40]. Ein solches Modell, das zur Validierung eines Modellansatzes eingesetzt wurde [28], ist mit der Gleichung 3.2 beschrieben.

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (\mathbf{u} Q_k) - \nabla \cdot (\mathbf{D}_k \nabla Q_k) &= R N_A v_1 \delta(v_1 - v_p) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m {}^1\bar{\beta}_{i,j,k}^{DD} q_i q_j \\
 &+ \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{k-1} {}^1\bar{\beta}_{i,j,k}^D q_i Q_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-1} {}^1\bar{\beta}_{i,j,k} Q_i Q_j - Q_k \sum_{i=1}^m {}^2\bar{\beta}_{i,k}^D q_i \\
 (3.2) \dots & - Q_k \sum_{i=1}^{k-1} {}^2\bar{\beta}_{i,k} Q_i + Q_k \sum_{j=1}^m {}^5\bar{\beta}_{i,k}^D q_i + Q_k \sum_{i=1}^{k-1} {}^5\bar{\beta}_{i,k}^D Q_i - \frac{1}{2} {}^3\bar{\beta}_k Q_k^2 \\
 &+ \frac{1}{2} {}^6\bar{\beta}_k Q_k^2 - Q_k \sum_{i=k+1}^n {}^4\bar{\beta}_{i,k} Q_i
 \end{aligned}$$

Hier steht q_i für die Volumenkonzentration der diskreten Klassen, Q_i ist die Volumenkonzentration der Sektionen, m ist die Anzahl der diskreten Klassen und n ist die Anzahl der Sektionen. Hier werden die Konvektion, die Diffusion und die Bildung der Partikel berücksichtigt. Eine genauere Beschreibung dieser Gleichung und Ihres Lösungsverfahrens ist in

[35] zu finden. Diskret-sektionale Modelle wurden bereits erfolgreich für die Simulation von CVD Reaktoren [38] und Flammen [48, 58] eingesetzt.

3.2 Sektionale Modelle

Die diskrete Beschreibung der Partikelgrößenverteilung erfordert für jede Partikelgröße eine Differentialgleichung. Bei Betrachtung des gesamten Größenspektrums unter $1\text{ }\mu\text{m}$ mit atomarer Auflösung führte das zu mehr als 10^{10} Differentialgleichungen, die simultan gelöst werden müssten. Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist aussichtslos. Die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen kann aber mit der Anwendung sektionaler Ansätze für die Verteilungsfunktion reduziert werden.

Sektionale Modelle unterteilen die Partikelgrößenverteilung in Größenklassen-Sektionen. Für jede Sektion wird ein Mittelwert für das betrachtete Merkmal, z.B. das Partikelvolumen, gebildet. Dies führt zu einer erheblichen Reduzierung der Zahl zu lösender Differentialgleichungen gegenüber den diskreten Modellen. Bei nicht zu grober Sektionierung liefern diese Modelle recht genaue Ergebnisse, ohne rechnerisch zu aufwendig zu sein. An dieser Stelle werden nur einige sektionale Ansätze erwähnt, die in der Literatur zu finden sind. Im Bezug auf das Gitter können die sektionalen Modelle in die mit den festen [22, 61] und die mit den beweglichen Gittern [30, 31] unterteilt werden. Bei Simulationen mit festen Gittern muss die Diskretisierung vor der Simulation festgelegt werden. Ein möglicher Nachteil der sektionalen Modelle mit festen Gittern ist die numerische Diffusion. Die exakte Lösung der diskretisierten Gleichungen entspricht nicht der exakten Lösung der Differentialgleichungen. Bei dem in der numerischen Strömungsrechnung meist verwendeten finite Volumen Diskretisierungsverfahren entspricht der Diskretisierungsfehler einer zusätzlichen Diffusion, der sogenannten „numerischen Diffusion“. Gleichzeitig ist dieses Verfahren jedoch „konservativ“ d.h., dass bei exakter Lösung der diskretisierten Gleichungen keine Verletzung der Massenbilanz erfolgen kann.

Eine sehr populäre Methode zur Lösung der Populationsbilanzgleichung ist das sektionale Modell von Hounslow et al. [22]. Bei dieser Methode wird die Partikelgrößenverteilung in Sektionen unterteilt. Anschließend wird die kumulative Partikelgrößenverteilung durch eine Serie von Treppenfunktionen beschrieben. Hier wird die Technik der geometrischen Größenaufteilung, d.h. jedes Intervall zwischen zwei Partikelvolumina hat die doppelte Breite des vorherigen Intervalls verwendet (siehe Abbildung 3.1). Dadurch lässt sich die Anzahlfraktion der Partikel der Klasse i aus der gesamten Partikelanzahl und dem Volumen der Partikel der ersten Klasse berechnen.

$$(3.4) \quad n_i = \frac{N_i}{v_{i+1} - v_i} = \frac{N_i}{v_i} = \frac{N_i}{v_1 2^{i-1}}$$

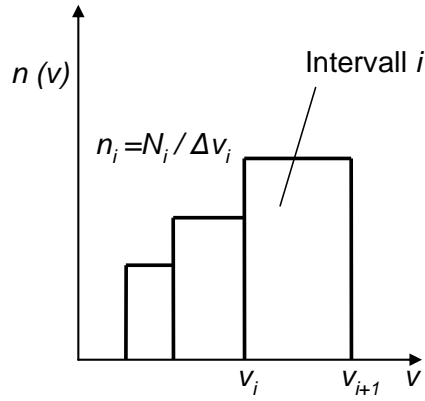


Abbildung 3.1: Geometrische Aufteilung einer Größenverteilung bei der sektionalen Methode.

Der wesentliche Vorteil des sektionalen Modells von Hounslow et al. ist die Erhaltung des Gesamtpartikelvolumens und der Gesamtpartikelanzahl. In anderen sektionalen Modellen wird lediglich eine integrale Größe erhalten [28].

Das hier verwendete sektionale Modell basiert auf diesem Ansatz, wobei innerhalb einer Sektion die Verteilungsdichtefunktion als konstant angenommen wird. Dies hat den Vorteil, dass eine Sektion durch einen Wert in der Sektionsmitte repräsentiert wird und aufwendige Integrationen von der Sektionsobergrenze zur Sektionsuntergrenze entfallen. Die Partikelkonzentrationen N_i in den Sektionen 1 bis n lauten:

$$(3.5) \quad \nabla \cdot (\mathbf{u} N_1) - \nabla \cdot (D_1 \nabla N_1) = R N_A - \beta_{1,1,g} N_1^2 N_{gas} - N_1 \sum_{j=2}^n \beta_{1,j} N_j$$

$$(3.6) \quad \nabla \cdot (\mathbf{u} N_2) - \nabla \cdot (D_2 \nabla N_2) = \frac{1}{2} \beta_{1,1,g} N_1^2 N_{gas} - \frac{1}{2} \beta_{1,2} N_1 N_2 - N_2 \sum_{j=2}^n \beta_{2,j} N_j$$

$$(3.7) \quad \begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{u} N_i) - \nabla \cdot (D_i \nabla N_i) = & N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\ & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^n \beta_{i,j} N_j \end{aligned}$$

Die Partikelanzahlkonzentration der ersten Sektion N_1 wird mit der Gleichung 3.5, der zweiten Sektion mit der Gleichung 3.6 und der i -ten Sektion mit der Gleichung 3.7 bilanziert. Die beiden Verlustterme drei und vier, auf der rechten Seite der Gleichung 3.7, werden in der letzten Sektion n nicht verwendet, da sonst die Volumenerhaltung nicht erfüllt wäre. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung 3.7 beschreibt die Erzeugung von Partikeln der Sektion i durch Agglomeration der Partikel der Sektion $i-1$ mit allen anderen Partikeln der Sektionen 1 bis $i-1$. Der zweite Term beschreibt die Entstehung von Partikeln der Sektion i durch Agglomeration von Partikeln der Sektion $i-1$. Der dritte Term gibt das Verschwinden von Partikeln der Sektion i durch Agglomeration der Partikel dieser Klasse mit Partikeln aus anderen Sektionen von 1 bis $i-1$ zur Bildung größerer Partikel der nächsten Sektion an. Der

vierte Term beschreibt das Verschwinden von Partikeln der Sektion i durch Agglomeration mit Partikeln aus größeren Klassen. Für das Partikelvolumen ist die Gleichung nicht erfüllt, so dass ein Volumenkorrekturfaktor k_v von Hounslow eingeführt wurde. Bei der Aufstellung dieser Gleichung für das Partikelvolumen muss der Wert $k_v = 2/3$ in die Gleichungen eingesetzt werden, sonst ist $k_v = 1$.

Zusätzlich zum Volumen kann die Partikeloberfläche als Partikeleigenschaft berücksichtigt werden. Für jede Volumensektion wird eine mittlere Partikeloberfläche angenommen. Des Weiteren wird angenommen, dass das Verhältnis von Oberflächen zweier benachbarter Sektionen $a_i/a_{i-1} = 2$ ist. Das Verhältnis der Partikeloberflächen von zwei aufeinanderfolgenden Sektionen verhält sich somit wie das Verhältnis der Partikelvolumina $v_i/v_{i-1} = 2$. Analog zu den Gleichungen 3.5 bis 3.7 lassen sich die Gleichungen für die Partikeloberfläche einführen. Wobei sich die Partikeloberfläche durch Koaleszenz (nach Gleichung 2.27) ändert und deswegen die Gleichung 3.7 um einen Koaleszenzterm erweitert wird. Die Partikeloberflächenkonzentration A_i der Sektion 1 bis n ist mit den Gleichungen 3.8 bis 3.10 definiert.

$$(3.8) \quad \nabla \cdot (u A_1) - \nabla \cdot (D_1 \nabla A_1) = R N_A a_1 - \beta_{1,1,g} N_1 A_1 N_{gas} - A_1 \sum_{j=2}^n \beta_{1,j} N_j$$

$$(3.9) \quad \nabla \cdot (u A_2) - \nabla \cdot (D_2 \nabla A_2) = \beta_{1,1,g} N_1 A_1 N_{gas} - \frac{1}{2} \beta_{1,2} N_1 A_2 - A_2 \sum_{j=2}^n \beta_{2,j} N_j$$

$$(3.10) \quad \begin{aligned} \nabla \cdot (u A_i) - \nabla \cdot (D_i \nabla A_i) = & N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} A_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} A_{i-1} \\ & - A_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - A_i \sum_{j=i}^n \beta_{i,j} N_j \end{aligned}$$

Nach der Diskretisierung der Partikelgrößenverteilung in eine bestimmte Anzahl von Sektionen, ist die Anzahl der zu lösenden Gleichungen gleich der Anzahl der Sektionen. Alle Gleichungen müssen simultan gelöst werden.

3.3 Momenten-Modelle

Für den Fall, dass für die Lösung der Populationsbilanz keine detaillierte Kenntnis der Verteilungsfunktion der Partikel, wie bei den diskret-sektionalen und sektionalen Modellen benötigt wird, stellt die Momenten-Methode einen möglichen Lösungsansatz dar. Momente sind integrale Größen der Partikelgrößenverteilung $n(v_p)$ und können wie folgt berechnet werden:

$$(3.11) \quad M_k = \int_0^{\infty} v_p^k n(v_p) dv_p$$

Die Momente M_k sind mit den wesentlichen Größen wie Gesamtpartikelkonzentration N_{∞} , Gesamtvolumenkonzentration V_{∞} und die Gesamtoberflächenkonzentration A_{∞} verknüpft.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Momente ist die Annahme einer entsprechenden Verteilungsdichtefunktion $n(v_p)$.

$$(3.12) \quad n(v_p) = \frac{N_\infty}{3 \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{18} \left[\frac{\ln(v_p/v_g)}{\ln \sigma} \right]^2 \right\} \frac{1}{v_p}$$

In der Gleichung 3.12 wird eine logarithmische Normalverteilung $n(v_p)$ angenommen die durch die Gesamtpartikelkonzentration N_∞ , das geometrische Volumen v_g und die Standardabweichung σ charakterisiert wird. Wenn die oben genannten Parameter (N_∞ , v_g , σ) bekannt sind, ist die Verteilungsfunktion der Partikel vollständig definiert und das k -te Moment (3.11) der Verteilung kann wie folgt berechnet werden.

$$(3.13) \quad M_k = N_p v_p^k \exp \left(\frac{9}{2} k^2 \ln^2 \sigma \right)$$

Anstelle der allgemeinen aerosoldynamischen Gleichung (Gleichung 3.1) muss lediglich die Gleichung 3.14 für die drei Momente der Partikelverteilung gelöst werden.

$$(3.14) \quad \begin{aligned} \frac{\partial M_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{w_G} M_k - D_{M_k} \nabla M_k) &= \frac{J(v_p^*)^k}{m_{p0}} - \int_0^\infty v_p^k \frac{\partial}{\partial v_p^k} \left(\frac{\partial}{\partial t} N(v_p) dv_p \right) \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \left[(v_p + \overline{v_p})^k - v_p^k - \overline{v_p}^k \right] \times \beta(v_p, \overline{v_p}) N(v_p) N(\overline{v_p}) dv_p d\overline{v_p} \end{aligned}$$

Es können auch andere Verteilungsdichtefunktionen, außer den logarithmisch Normalen, angenommen werden. In der Literatur sind Modelle, die auf der Basis einer selbst erhaltenden Verteilung [10] oder einer Gamma-Funktion [64] basieren, zu finden.

Da diese Verteilungsfunktionen durch wenige Parameter charakterisiert sind, können die gesuchten Partikeleigenschaften mit einem Minimum an Rechenzeit ermittelt werden. Die Genauigkeit dieser Modelle hängt stark von der Gültigkeit der gewählten mathematischen Form der Partikelgrößenverteilung ab.

3.4 Monodisperse Modelle

Die bisher beschriebenen Modelle beruhen auf den diskret-sektionalen, sektionalen oder Momenten-Darstellungen der Partikelgrößenverteilung. Wenn die Ausdehnung der Verteilungsfunktion vernachlässigt wird, spricht man von einer monodispersen Verteilung. Physikalisch bedeutet das, dass alle Partikel an einem bestimmten Ort zu einer gegebenen Zeit die gleiche Größe haben.

Die Annahme einer monodispersen Verteilung der Partikel kann die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen bis auf drei Erhaltungsgleichungen und zwar die für die Gesamtpartikelanzahl, den Gesamtpartikelvolumen und die Gesamtpartikeloberfläche reduzieren [29]. Eine Erweiterung dieses Gleichungssystems auf z.B. zwei monodisperse Moden, eine

festen Keimbildungsmoden und eine Mode für Partikel ist möglich. Im Vergleich zu den sektionalen Modellen, bei denen die Größe der Partikel mit der Zahl der zu lösenden Gleichungen gekoppelt ist, sind die monodispersen Modelle in der Lage alle Partikel ohne Einschränkung mit den drei oben erwähnten Gleichungen zu beschreiben. Im Gegensatz zu den diskret-sektionalen, sektionalen oder Momenten-Modellen ermöglichen die monodispersen Modelle eine einfachere zwei- oder dreidimensionale Untersuchung der Partikelpopulation. Diese Modelle sind in der Lage, neben den Koagulations- und Koaleszenzprozessen [29], auch den Partikeltransport durch Konvektion und Diffusion [45] sowie homogene Keimbildung, Kondensation und Oberflächenwachstum zu berücksichtigen [28, 15]. Das hier verwendete monodisperse Modell ist mit den Gleichungen 3.15, 3.16 und 3.17 definiert [29].

$$(3.15) \quad \frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{w} N - D_{v_p} \nabla N) = J - \frac{1}{2} \beta_{v_p} N^2$$

$$(3.16) \quad \frac{\partial V}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{w} V - D_{v_p} \nabla V) = V v_0^p$$

$$(3.17) \quad \frac{\partial A}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{w} A - D_{v_p} \nabla A) = J a_p^0 - \frac{1}{\tau} (A - A_{min})_{Koal}$$

Die Partikel werden mit der homogenen Keimbildungsgeschwindigkeit J gebildet und wachsen durch die Koaleszenz und Koagulation. Die beiden Terme auf der linken Seite stehen für die zeitliche und konvektive Änderung der Anzahlkonzentration N , der Volumenkonzentration V und der Oberflächenkonzentration A der Partikel. Die Anzahl der Partikel wird durch Koagulation verändert, während ihre Oberfläche durch Koaleszenz verringert wird (jeweils der zweite Term auf der rechten Seite) [14, 15]. In den Gleichungen 3.16 und 3.17 stehen v_0^p und a_p^0 für das Volumen bzw. die Oberfläche eines Monomers. In der Gleichung 3.17 steht A für die Gesamtoberfläche der Partikel pro Volumeneinheit und A_{min} für die minimale Gesamtoberfläche der Partikel pro Volumeneinheit. A_{min} wird erreicht, wenn jedes Agglomerat für sich die Form einer Kugel angenommen hat. In diesem Fall ist die Oberflächenkonzentration der Partikel proportional zu $V_{2/3}$ der Volumenverteilung. Deshalb kann A_{min} wie folgt bestimmt werden zu [14, 15]:

$$(3.18) \quad A_{min} = (36\pi)^{\frac{1}{3}} V_{2/3}$$

Das Partikelwachstum durch Koagulation wird für das Kontinuum nach Gleichung 2.23 beschrieben. Kruis et al. [29] haben gezeigt, dass für Silizium über 1000 K Oberflächen- und Korngrenzdiffusion die entscheidenden Sintermechanismen sind, wobei die Gitterdiffusion vernachlässigt werden kann. Da diese beiden Mechanismen experimentell fast nicht zu unterscheiden sind, wurde nur die Korngrenzdiffusion betrachtet. Die charakteristische Sinterzeit von Silizium wurde nach der Gleichung 2.28 bestimmt. Diese Modelle sind besonders für

die Simulation der Partikelbildung in den großen Industriereaktoren geeignet, da durch die Annahme der monodispersen Partikelverteilung die Lösung der Populationsbilanz vereinfacht wird. Monodisperse Modelle sind nicht so akkurat wie die sektionalen Modelle dafür jedoch auch nicht so rechenaufwendig. Aufgrund ihrer Effizienz eignen sich diese Modelle zur Gewinnung von Anhaltspunkten bei der Auslegung von Reaktoren.

3.5 Numerische Lösungen

Die hier beschriebenen Populationsbilanzen sind für raumfeste Koordinaten formuliert. Des Weiteren beruhen die vorgestellten Modelle auf den diskret-sektionalen, sektionalen, Momenten und monodispersen Darstellungen der Partikelgrößenverteilung. Die diskret-sektionalen, sektionalen und zum Teil auch die Momenten Modelle sind sehr rechenintensiv. Monodisperse Modelle hingegen sind eher einfache und rechenleistungsgünstige Modelle. Aufgrund der hohen Gas- und Partikelkonzentration in dem hier betrachteten wandbeheizten Rohrreaktor und nach Abschätzung der Knudsen Zahl, kann von einem Aerosol, das sich im Kontinuumsbereich befindet, ausgegangen werden. Die Gasphase wird mit den Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Spezies und Energie beschrieben (siehe Kapitel 2.6 und 2.7). Nach der Abschätzung der Reynolds-Zahl wurde eine laminare, zweidimensionale, rotationssymmetrische Strömung, bei der die Partikel die Eigenschaften der Gasphase nicht verändern, angenommen.

Allgemein kann der stationäre Transport einer skalaren Größe mit der Gleichung 3.19. beschrieben werden.

$$(3.19) \quad \vec{u} \cdot \nabla \phi - \nabla \cdot (D \nabla \phi) = S$$

Hier ist \vec{u} das stationäre Geschwindigkeitsfeld in dem die skalare Größe ϕ transportiert wird. Der diffusive Transport wird durch den Diffusionskoeffizient D beschrieben. Quellen und Senken, die das lokale Entstehen/Verschwinden von ϕ beschreiben, werden durch den Quellterm S beschrieben. Alle hier vorgestellten Modelle der Populationsbilanzen sind von diesem Gleichungstyp. Um die Gleichungen, die die Gas- und Partikelphase beschreiben, zu lösen, können entweder selbst geschriebene Programme oder kommerzielle Strömungslöser eingesetzt werden. Der hier verwendete Strömungslöser Fluent ist in der Lage die Gleichungen vom Typ 3.19 zu lösen. Die Einbindung der Gleichungen die die Partikelphase beschreiben, wird in Fluent über die *UDF (user defined functions)* Programmierschnittstelle realisiert. Für die Simulation der Partikelphase wurden das sektionale und das monodisperse Modell verwendet. Die Ergebnisse dieser Simulationen werden im Kapitel 4.7 vorgestellt. Dabei wurden zuerst die Erhaltungsgleichungen der Gasphase und im Anschluss die für die Partikelphase gelöst. Das hier untersuchte Volumen wurde mit einem kartesischen Gitter belegt und wird im Kapitel 4.3 näher erklärt.

4 Reaktorgeometrie

Aufgrund der schnellen Entwicklung in der Solar- und Halbleiterindustrie werden immer effizientere und kostengünstigere Produktionsverfahren zur Erzeugung von Silizium höchster Qualität gesucht. Gasphasenprozesse haben sich als sehr reine Verfahren erwiesen und sind deshalb für die Siliziumsynthese interessant. Die Herstellung von Siliziumpartikeln in wandbeheizten Rohrreaktoren ist eine Herausforderung, die zahlreiche Aspekte der Chemie und der Verfahrenstechnik umfasst. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der hierbei relevanten chemischen und physikalischen Phänomene und der Einfluss der Parameter auf die Evolution der synthetisierten Partikel. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse wurden Modelle entwickelt, mit deren Hilfe die Partikelbildung, das Wachstum und der Transport simuliert werden können.

Die numerische Modellierung der vorliegenden reaktiven Strömung liefert Aussagen über die wichtigsten Größen Geschwindigkeit, Druck, Temperatur, Konzentration der einzelnen Spezies an einem beliebigen Ort im Reaktor. Dabei werden die komplette Geometrie des Reaktors und der Düse berücksichtigt. Als Vereinfachung wird Rotationssymmetrie angenommen. Dadurch wird das ursprünglich dreidimensionale Problem auf zwei Dimensionen reduziert. Als Randbedingungen werden die zugeführten Stoffströme, der Druck und die Wand- und Düsensentemperatur vorgegeben.

Die Kapitel 4.1 und 4.2 beschreiben zunächst den Aufbau des verwendeten Reaktors sowie die verwendeten experimentellen Untersuchungsverfahren. In Kapitel 4.3 werden die hier verwendeten numerischen Modelle zur Beschreibung der Gasphase sowie die Reaktorgeometrie vorgestellt. Die verwendete Düsengeometrie wurde experimentell und numerisch untersucht und wird in Kapitel 4.4 näher beschrieben. Im Kapitel 4.5 wurde der Einfluss der Schleiergase auf die wichtigsten Optimierungsparameter, wie z.B. den Silanumsatz untersucht. Hierbei wurden die Simulationsergebnisse des Silanumsatzes mit den experimentell Ermittelten verglichen. Die Bildung von Rückströmgebieten und deren Einfluss auf die Partikelablagerungen im Reaktor wurde im Kapitel 4.6 untersucht. Im Anschluss wurden die Simulationsergebnisse mit den experimentellen Messungen und Beobachtungen verglichen. Den Abschluss des vierten Kapitels bildet der Vergleich zwischen Wasserstoff und Helium, die beide als Schleiergase eingesetzt wurden. Um ein Gas zu finden, dass in der Lage ist, möglichst hohe Temperaturen auf der Reaktorachse zu gewährleisten, wurden Simulationen und Versuche mit besonderem Augenmerk auf den Silanumsatz für beide Schleiergase durchgeführt.

4.1 Der experimentelle Aufbau

Zum Erlangen eines grundlegenden Verständnisses, auf dessen Basis in den weiteren Arbeiten eine zielgerichtete Weiterentwicklung des Reaktors im Hinblick auf Steigerung der Produktqualität und Effizienz des Verfahrens erfolgen soll, sowie die Entwicklung geeigneter numerischer Modelle, wurden experimentelle Untersuchungen am wandbeheizten Rohrreaktor durchgeführt. Der am Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen von Dr. Hans Orthner und Dr. Hartmut Wiggers entwickelte wandbeheizte Rohrreaktor ist in der Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Trotzdem der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Experimente nicht Teil dieser Arbeit sind, werden sie hier kurz beschrieben, um die Verknüpfung zur nachfolgend beschriebenen Simulation zu erläutern. Der experimentelle Aufbau der Versuchsanlage besteht aus einem senkrecht durchströmten Rohrreaktor mit mehreren Heizelementen, einem Gasdosiersystem, einem Pulverabscheider und einer Nachverbrennung zur Unschädlichmachung des Abgases. Durch eine Düse können insgesamt vier Gasströme dem Rohrreaktor zugeführt werden. Hier wurden verschiedene Düsenvarianten eingesetzt, die im Kapitel 4.4 näher erläutert werden. Das Reaktionsrohr besteht aus Quarzglas, von dem ca. die Hälfte beheizt wird. Alle Heizelemente werden einzeln mit Hilfe der Temperaturmessstellen geregelt.

Alle Gasvolumenströme werden konzentrisch zur Reaktorachse zugegeben. Die Bezeichnung der Volumenströme beginnt mit D1 auf der Reaktorachse bis D4 in Wandnähe. Die Anordnung ist zylindersymmetrisch. Die entsprechenden Durchmesser werden ebenfalls mit D1 bis D4 bezeichnet. Das Silan strömt in der Reaktormitte. Es kann gegebenenfalls noch vor dem Reaktor mit einem weiteren Gas vermischt werden. Dies ermöglicht die Untersuchung verdünnter Systeme. Der untere Teil des Reaktors dient als Kühlstrecke. Am Reaktorausgang gelangt das mit Partikeln beladene Gas über eine Rohrleitung zu einem Pulverabscheider. Das Pulvermaterial wird hieran abgeschieden und über eine Materialschleuse aus der Anlage entfernt. Aus Sicherheitsgründen ist die Anlage mit verschiedenen aktiven und passiven Schutzeinrichtungen ausgestattet.

4.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Die Synthese von Nanomaterialien über die Gasphase hat den Vorteil, dass die entstehenden Materialien nicht aufwendig von Verunreinigungen befreit werden müssen. Zur Beantwortung der bereits in früheren Kapiteln erwähnten komplexen Fragestellungen werden vier verschiedene Quellen der Informationsbeschaffung herangezogen: die während des Versuchs aufgenommenen Messdaten, die Ergebnisse der Gasanalyse (Bestimmung des

Silanumsatzes), Anlageninspektion nach dem Versuch und die Untersuchung von Silizium Pulverproben mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

4.2.1 Messdatenerfassung

Während des Versuchs werden Temperatur, Druck und Heizleistung gemessen. Der Druck wird an verschiedenen Stellen im Reaktor gemessen. Druckdifferenzen deuten auf mögliche Ablagerungen zwischen den Messpositionen hin. Das Phänomen der Ablagerungen wird in Kapitel 4.6 beschrieben.

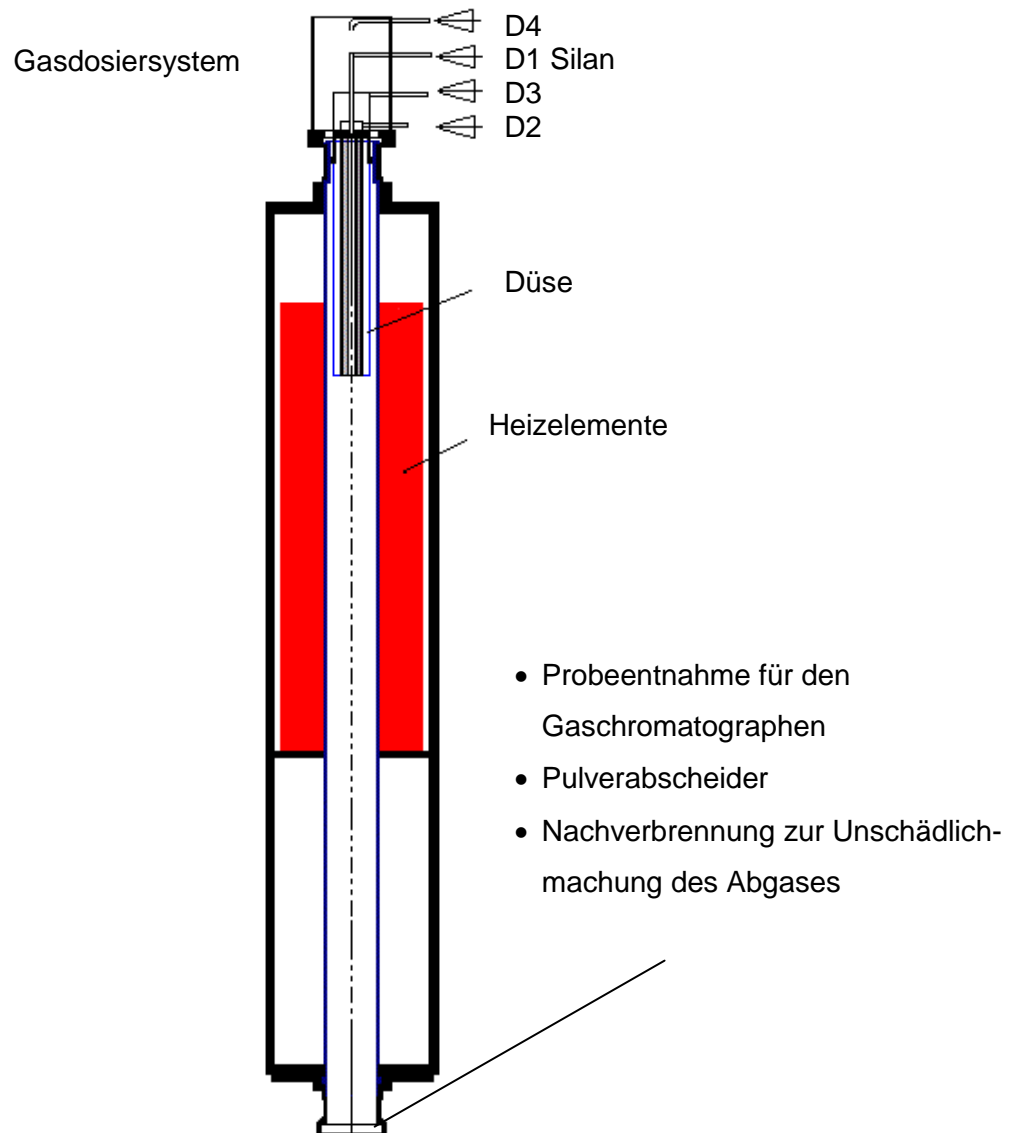


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

4.2.2 Bestimmung des Silanumsatzes

Die Gaszusammensetzung im Reaktor wird mit einem Gaschromatographen gemessen. Das Gerät ist mit einem Probennehmer ausgerüstet, der automatisch eine definierte Menge aus dem Reaktor entnimmt. Aus der Signalgröße des Silansignals im Chromatogramm kann direkt auf die Silankonzentration geschlossen werden. Das Gerät wird vor jeder Messung mit

bekannten Silankonzentrationen kalibriert. Es wird angenommen, dass am Ausgang des Reaktors alle Gase homogen durchmischt sind. Aus diesem Grund wurde an dieser Stelle die Entnahmeeinrichtung angebracht (GC-Probennahme). Bei bekannten Gasvolumenströmen kann der Umsatz bezüglich des Silans ermittelt werden.

4.2.3 Untersuchung von Silizium Pulverproben mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie [50] ist ein leistungsfähiges Verfahren, um kleinste Strukturen unterhalb von 1 μm aufzuklären. Bei der Entwicklung des wandbeheizten Rohrreaktors wurde sie für die Untersuchung der Silizium Pulverproben verwendet. Bei diesem Verfahren wurde eine geringe Menge der Probe in Aceton dispergiert. In die Suspension wurde ein sogenanntes TEM-Gitter [50] eingetaucht und getrocknet. Anschließend wurden die Untersuchungen mit einem Elektronenmikroskop durchgeführt. Bei dieser Untersuchung wurden Vergrößerungen von 400 bis 60.000 aufgenommen und digital mit einer Bildgröße von 1024×1024 Pixel abgespeichert. Bei einer Vergrößerung von 19.500 besitzt der abgebildete Ausschnitt eine Größe von ca. $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$. Der Grad der Belegung kann gut bei einer Vergrößerung von 400 beurteilt werden, da dann genau eine Wabe eines TEM-Gitters abgebildet wird. Für Übersichtsaufnahmen wurde eine Vergrößerung von 5.500 benutzt, Details sind bei Vergrößerungen von bis zu 60.000 untersucht worden.

4.2.4 Partikelgrößenanalyse

Für eine Bestimmung der Partikelgröße sind einzeln positionierte und sphärische Partikel wünschenswert. Abweichungen von diesem Idealzustand treten insbesondere bei kleinen und gesinterten Teilchen auf. Auch bei den vorliegenden Silizium Pulverproben lagen stark agglomerierte und verbundene Teilchen vor. Die Abweichung von der Kugelform ist deutlich. Der Primärpartikeldurchmesser (d_{pp}) muss daher an einer repräsentativen Stelle bestimmt werden. Bei kettenförmigen Agglomeraten wurde an mehreren Stellen die Breite der Kette bestimmt. Um Ablesefehler zu reduzieren, erfolgte die Bestimmung einheitlich bei allen Aufnahmen mit einer Vergrößerung von 19.500. Für jede Probe wurde der Primärpartikeldurchmesser (d_{pp}) für jeweils 100 Partikel bestimmt. Aufgrund der starken Agglomeration und der teilweisen Überlagerung von Partikeln, ist die Analyse mit Fehlern behaftet. Im Rahmen der weiteren Auswertung wurden die Teilchen in Klassen mit einer Breite von 33,3 nm eingeteilt und entsprechende Histogramme aufgestellt. Die berechneten Mittelwerte beziehen sich stets auf die Einzeldurchmesser und nicht auf die Klassen. Für die Medianwerte (M50) wurden die Partikel zunächst nach Größe sortiert. Bei vielen Aufnahmen war die große Anzahl kleiner Partikel neben sehr großen Partikeln auffallend. Die Verteilung zeigt dann ein

bimodales Verhalten. Aus diesem Grunde sind keine Standardabweichungen berechnet worden. Stattdessen wurde die Partikelgesamtheit in zwei zusätzliche Klassen von Partikeln (Partikel mit $d_{pp} < 100$ nm und $d_{pp} > 100$ nm) eingeteilt.

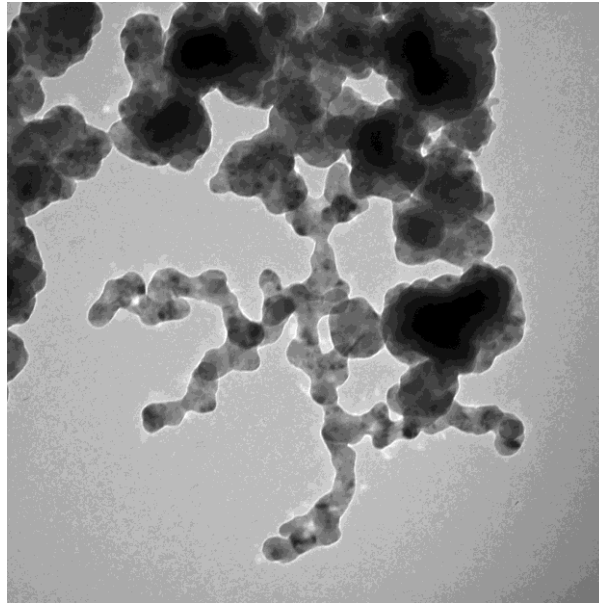


Abbildung 4.2: TEM Aufnahme einer Silizium Pulverprobe.

4.2.5 Auswertung der TEM Aufnahmen

Es wurden mehrere Proben entnommen und untersucht. Grob gerundet liegt der mittlere Partikeldurchmesser bei allen Proben zwischen 100 und 300 nm. Die Medianwerte liegen stets niedriger als die arithmetischen Durchmesser. Dies ist mit einer asymmetrischen Verteilung mit wenigen großen und vielen kleinen Partikeln erklärbar. Größere Unterschiede werden bemerkbar, wenn man sich auf den Anteil der sehr kleinen ($d_{pp} < 100$ nm) bzw. sehr großen Partikel ($d_{pp} > 400$ nm) beschränkt. Allerdings ist die Bestimmung großer Partikel in Agglomeraten besonders schwierig, da durch Überlappung mehrerer kleiner ein großes Partikel vorgetäuscht werden kann. Bei der Beobachtung der TEM Bilder wird ersichtlich, dass alle Proben qualitativ ähnlich sind. Die Sinterhalse zwischen einzelnen Partikel sind in der Regel sehr breit und umso ausgeprägter, je kleiner die betrachteten Partikel sind. In manchen Fällen kann der Sinterhals nicht mehr vom Primärpartikel unterschieden werden. Die äußere Form der Partikel ist unregelmäßig und gestreckt. Im Inneren der Partikel befinden sich häufig dunklere punkt- und streifenförmige Strukturen. Vermutlich sind dies Defekte und Versetzungen, die während des Partikelwachstums entstanden sind.

Aus der Abbildung 4.2 wird die große Spanne zwischen kleinen und großen Partikel deutlich. Die größeren Partikel sind eher schwach agglomeriert, nur bei den kleinen Partikeln treten deutliche Sinterhalse auf. Die hier gemessenen Primärpartikeldurchmesser werden für die Validierung der numerischen Ergebnisse in Kapitel 5 verwendet.

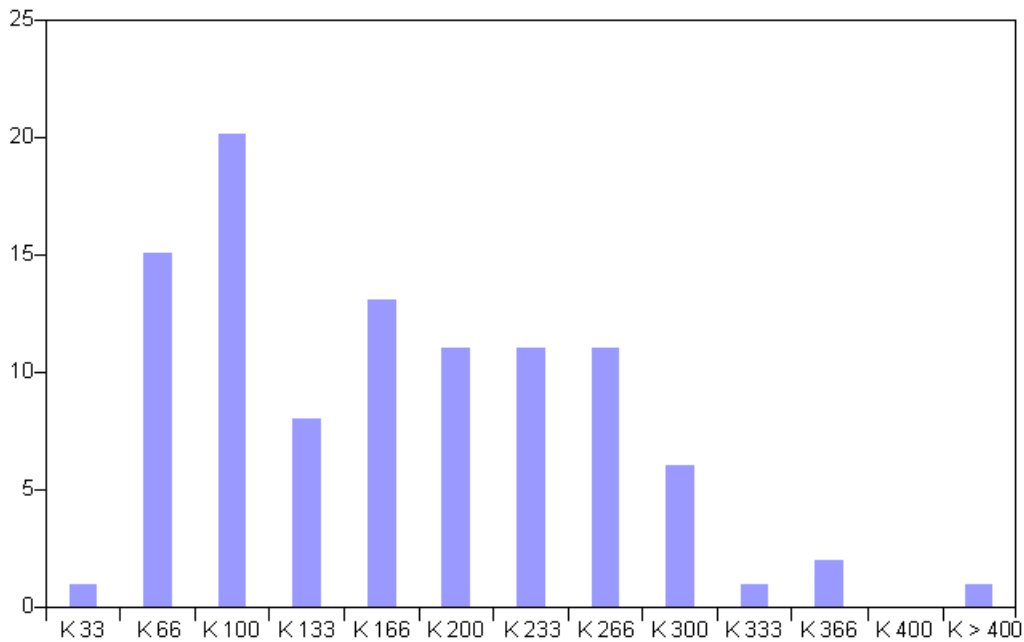


Abbildung 4.3: Beispiel eines Histogramms, das im Rahmen der Auswertung von experimentellen Ergebnissen von Dr. Hans Orthner erstellt wurde.

4.3 Simulation eines wandbeheizten Rohreaktors

Bei der thermisch initiierten Reaktion des Silanzerfalls und der Partikelbildung sind das Strömungsfeld und die Reaktion eng miteinander gekoppelt. Eine numerische Behandlung dieses Prozesses erfordert daher die kombinierte Behandlung von Strömungsprozessen und Reaktionen. Die Reaktion ist in starkem Maße von der Temperatur abhängig. Eine korrekte Vorhersage des Reaktionsablaufs ist daher unmittelbar mit den zu Grunde liegenden Effekten im Strömungsfeld verbunden. Um den Einfluss der Geometrie und Prozessparameter auf die Geschwindigkeits-, Temperatur- und Speziesfelder näher zu untersuchen, wurden numerische Strömungssimulationen für die Gasphase durchgeführt. Hier werden die für die Simulation wichtigsten Modelle und deren numerische Lösung vorgestellt.

Da der Reaktor rotationssymmetrisch aufgebaut ist, reicht die Berechnung eines zweidimensionalen Segmentes, das in 185.000 Zellen aufgeteilt wurde. Eine Verfeinerung des Gitters wurde im Bereich der Düsenähe und im Bereich der Reaktionszone (siehe Abbildung 4.4 rechts) vorgenommen. Diese Verfeinerung führte zu einem Anstieg der Anzahl an Zellen und hatte einen signifikant Einfluss auf die Genauigkeit der Lösung. Für die Erstellung der Geometrie und des Gitters wurde der kommerzielle Gittergenerator Gambit verwendet.

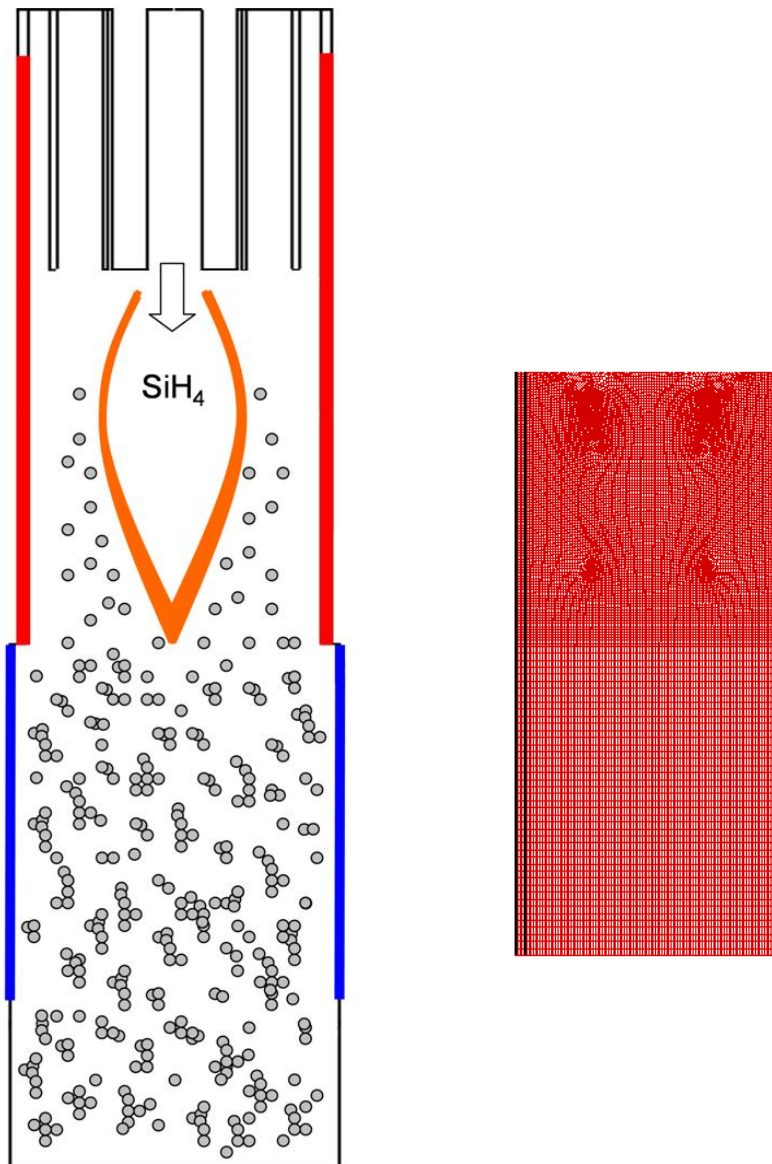


Abbildung 4.4: Abbildung des Simulationsgebietes (links) und des Gitters im Bereich der Reaktionszone (rechts).

Die Grundlage der Strömungssimulation bilden die im Kapitel 2.6 beschriebenen Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Spezies. In der Energieerhaltungsgleichung wird auch der Energietransport durch Strahlung berücksichtigt. Dafür wird das diskrete Ordinaten-Modell verwendet.

$$(4.5) \quad \nabla \cdot \left[I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s} \right] + a_{\lambda} I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{s}) = a_{\lambda} n^2 \frac{\sigma T^4}{\pi}$$

In dieser Gleichung ist $I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{s})$ die Strahlungsintensität der Wellenlänge λ am Ort \vec{r} in Richtung \vec{s} , a_{λ} ist der Absorptionskoeffizient der Wellenlänge λ , n ist der Brechungsindex und σ ist die Stefan-Boltzmannkonstante. Das Modell umspannt den ganzen Bereich von optischen Dicken und kann Probleme der Festkörper, aber auch der Gasstrahlung, sowie die Strahlung durch semi-transparente Medien lösen.

Die für die Simulationen notwendigen Strahlungseigenschaften des Quarzglases wurden vom Hersteller herangezogen. Die bei den Simulationen verwendeten Strahlungseigenschaften der Gasphase wurden aus der Literatur [12] entnommen. Strahlungseigenschaften der Partikelphase wurden hier nicht berücksichtigt.

Das Gleichungssystem besteht aus nichtlinearen, partiellen Differenzialgleichungen, die nur numerisch gelöst werden können. Mit einem finite-Volumen-Verfahren werden dann die Erhaltungsgleichungen in linearisierte algebraische Gleichungen überführt. Die Impuls-, Massen-, Energie-, Spezies- und ggf. Turbulenzgleichungen werden anschließend nacheinander iterativ mit einem impliziten Verfahren gelöst. Wichtig für die Lösung des Gleichungssystems sind die Relaxationsfaktoren. Befindet sich das Strömungsfeld nicht in unmittelbarer Umgebung der konvergierten Lösung, sind die Relaxationskoeffizienten entsprechend anzupassen. Die Relaxationskoeffizienten wurden im Laufe der Simulationen Schritt für Schritt bis auf die Standardwerte erhöht. Für die Simulationen wurde das kommerzielle Programm Fluent benutzt.

4.4 Düsengeometrie

Ein wichtiger Optimierungsparameter im wandbeheizten Rohrreaktor ist der Ort des Silanzerfalls. Das Silan sollte nicht in der Nähe der Reaktorwände zerfallen, da es dort zu Partikelablagerungen und zur Schichtbildung (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) kommen kann. Einen großen Einfluss auf das Strömungsfeld hat neben der Austrittsgeschwindigkeit, die Düsengeometrie. Um die optimale Zerfallslage und Düsengeometrie zu ermitteln, wurden experimentelle und numerische Untersuchungen vorgenommen.

Bereits in den ersten Experimenten hatte sich gezeigt, dass die Art und Weise der Zuführung des Silans entscheidend für die Prozessstabilität ist. Aus diesem Grunde ist das Design der Düse von besonderer Wichtigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche Düsengeometrien bzw. Konfigurationen untersucht. Die erste verwendete Düse besteht aus zwei konzentrisch angeordneten Quarzglasrohren. Die Länge sowie der Durchmesser dieser Düse wurden variiert. Um die möglichen Siliziumablagerungen zu vermeiden, wurde eine neue Düse entwickelt. Das austretende Silan wird bei dieser Düsenvariation schneller aufgeheizt, wodurch sich der Silanumsatz erhöht. Jedoch kam es zu Ablagerungen innerhalb der Düse, die durch eine geeignete Wahl der Strömungsbedingungen und der Düsengeometrie reduziert werden. Die optimalen Strömungsbedingungen und die Düsengeometrie wurden mit Hilfe von numerischen Simulationen ermittelt. Die in Abbildung 4.5 schematisch dargestellte Düse ist die aktuell verwendete.

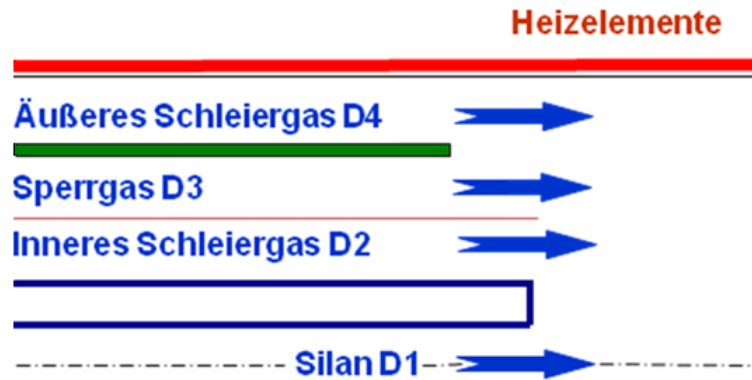


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Düse.

4.4.1. Entwicklung der Düsengeometrie

Die Aufgabe einer Düse ist das Einbringen des unzersetzten Reaktanten in die „heiße Zone“, um eine schnelle Reaktion mit hohem Umsatz zu gewährleisten und ein Vordringen des nicht zersetzten Silans an die Reaktorwände zu vermeiden. Um eine Düse zu entwickeln, die die oben genannten Ansprüche erfüllt, wurde der Einfluss der Düsengeometrie, der Volumenströme, der Silaneintrittstemperatur und der Schleiergase auf das Strömungsfeld, die Temperaturverteilung und den Umsatz näher untersucht. Nach der Abschätzung der Reynolds-Zahl für verschiedene Strömungsbedingungen und verschiedene Positionen im Reaktor erschien es sinnvoll, die numerischen Simulationen unter Annahme eines laminaren Strömungsmodells durchzuführen.

Bei den Simulationen wurden verschiedene Düsendurchmesser sowie deren Position im Reaktor variiert. Die Systemgrenze des Simulationsbereiches befindet sich auf der Außenseite des Reaktionsrohres. Die wichtigsten Randbedingungen sind die der Energiegleichung. Es wurden konstante Silan- und Schleiergaseintrittstemperaturen sowie die Temperaturen der Heizelemente angenommen. Am Reaktoreintritt werden konstante Massenströme vorgegeben. Silan wird typischerweise dem innersten Rohr zugeführt, während die übrigen Ringspalte von den Schleiergasen durchströmt werden. Die wichtigsten Prozessparameter wurden variiert, um deren Einfluss auf das Strömungsfeld zu untersuchen. Die Simulationen decken folgende Bereiche ab:

- Silanvolumenstrom von 10 bis 140 slm
- Schleiergasvolumenströme von 2 bis 300 slm
- Heiztemperatur zwischen 1173 und 1373 K.

Die Simulationsergebnisse wurden soweit möglich nach allen Optimierungsgrößen ausgewertet. Bei der Auswertung der Simulationsergebnisse wird die Reaktorlänge als dimensionslose Zahl l , die der absoluten Reaktorlänge entspricht, angegeben.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

Da der Silanzerfall ein temperaturaktivierter Prozess ist, kann die Position der Reaktionszone mit der Temperatur, wie in den Abbildungen 4.6 und 4.7 dargestellt, korreliert werden. Die Festlegung der Optimierungsgrößen ist eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Entwicklung der Reaktoren.

Einen großen Einfluss auf das Strömungsfeld hat der Innendurchmesser der Düse. Um die optimale Zerfallslage zu untersuchen, wurde der Innendurchmesser der hier verwendeten Düse variiert. Es wurden mehrere Ausführungen der Düse mit unterschiedlichen Innendurchmessern miteinander verglichen. Bei konstantem Volumenstrom führt eine Verkleinerung des sonst hier verwendeten Düsendurchmessers zu größeren Reynolds-Zahlen. Das Geschwindigkeitsfeld ändert sich, was zur Folge hat, dass die Temperatur an der Reaktorachse sinkt. Das Silan hat, aufgrund der zu großen Eintrittsgeschwindigkeit, nicht genügend Zeit, um die für den Zerfall notwendige Temperatur zu erreichen. Die zu hohe Eintrittsgeschwindigkeit führt zur Verschiebung der Reaktionszone zum Reaktoraustritt hin, wodurch die Verweilzeit verkürzt wird und der Silanumsatz abnimmt (siehe Abbildung 4.8). Eine Verdopplung des sonst hier verwendeten Düsendurchmessers bewirkt eine schnellere Aufheizung der Prozessgase, was wiederum Siliziumablagerungen im Reaktor zu Folge haben kann.

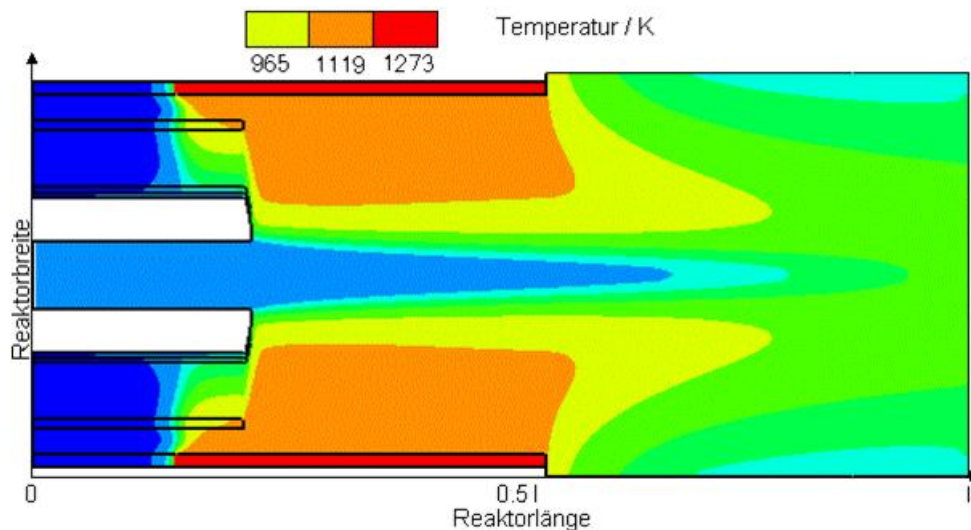


Abbildung 4.6: Beispiel eines simulierten Temperaturfeldes für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

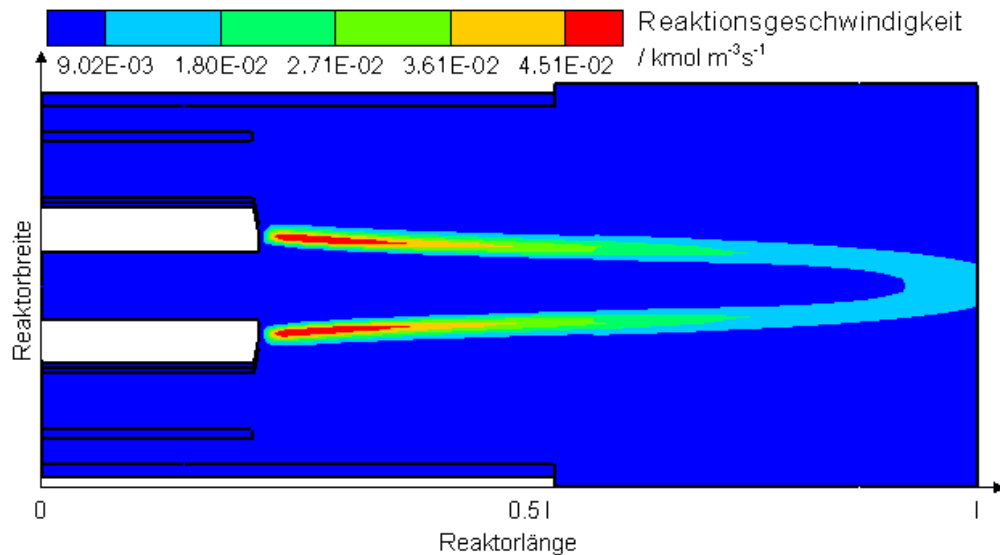


Abbildung 4.7: Beispiel eines simulierten Reaktionsgeschwindigkeitsfeldes für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

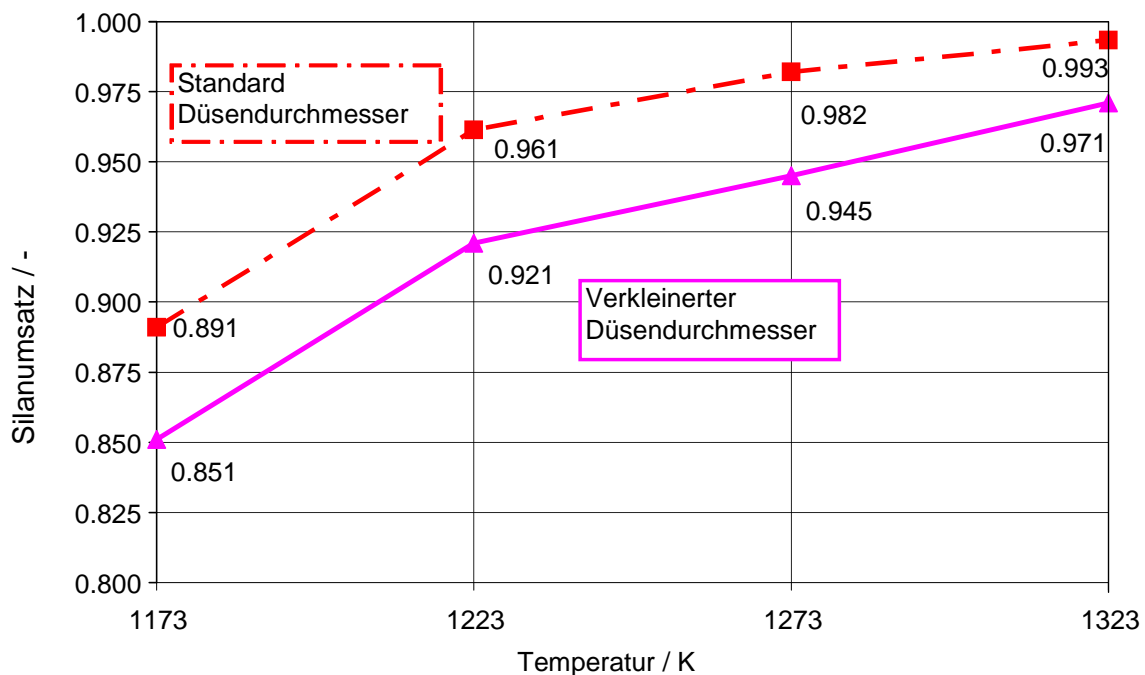


Abbildung 4.8: Einfluss des verkleinerten Düsendurchmessers auf den Silanumsatz für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

Neben den Innendurchmesser der Düse hat auch der Silanvolumenstrom einen großen Einfluss auf das Strömungsfeld. Eine Erhöhung des Silanvolumenstroms bewirkt geringere Temperaturen auf der Reaktorachse. Abbildung 4.9 zeigt den Einfluss des Silanvolumenstroms auf die Temperatur. Eine Verdopplung des sonst hier verwendeten Silanvolumenstroms, von 35 slm auf 70 slm hat eine starke Abnahme der Maximaltemperatur auf der Reaktorachse zur Folge. Mit der Erhöhung des Silanvolumenstroms ändert sich neben dem

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

Temperatur- auch das Geschwindigkeitsfeld. Mit zunehmendem Silanvolumenstrom nimmt auch die Größe des Rückströmgebietes zu (siehe Abbildungen 4.10 und 4.11), wodurch sich die heißen Partikel länger in der Nähe der kalten Reaktorwände aufhalten und sich aufgrund von Thermophorese ablageren können. Für höhere Silanvolumenströme ist es notwendig, die Geometrie und die Prozessparameter anzupassen, um das Rückströmgebiet zu vermeiden. Im Rahmen der Düsenoptimierung wurde auch der Einfluss der Silaneintrittstemperatur untersucht. Eine Erhöhung der Silaneintrittstemperatur führte zu einem höheren Silanumsatz, (siehe Abbildung 4.12) und größeren Maximaltemperaturen auf der Reaktorachse (siehe Abbildung 4.13). Übersteigt die Silaneintrittstemperatur einen gewissen Wert, kommt es zu Partikelablagerungen in der Düse. Im schlimmsten Falle können diese Ablagerungen zum Ausfall des Reaktors führen. Um Partikelablagerungen in der Düse zu vermeiden, wurde die Abscheidung der Partikel in Abhängigkeit von der Silaneintrittstemperatur numerisch untersucht. In dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass die optimale Silaneintrittstemperatur im Bereich zwischen 180 und 880 K liegt.

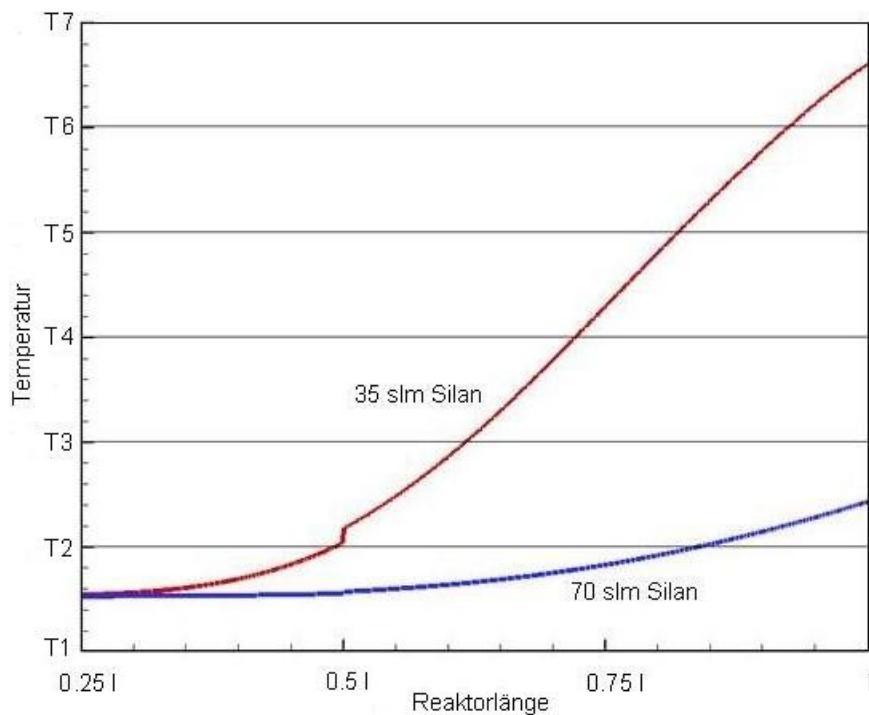


Abbildung 4.9: Einfluss des Silanvolumenstroms auf die Temperatur auf der Reaktorachse, für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

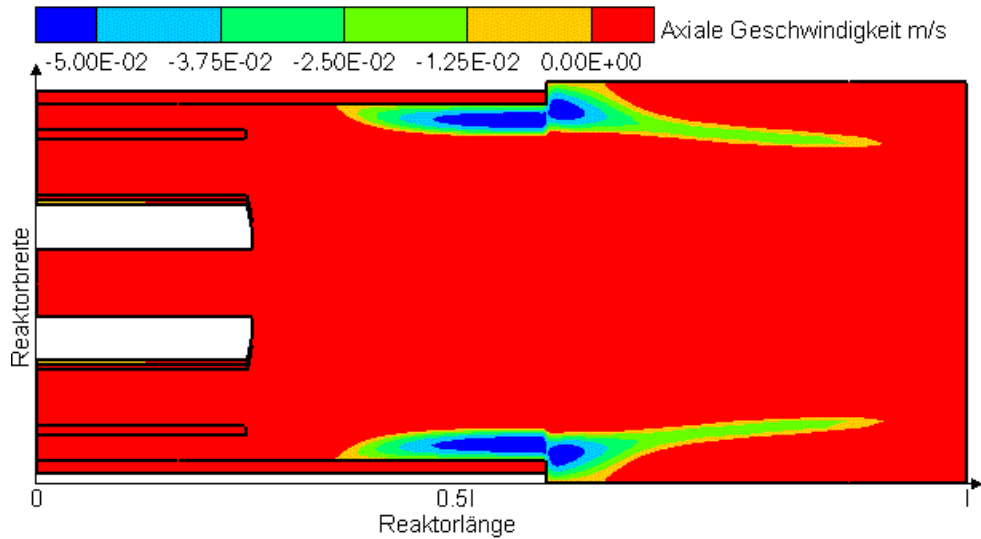


Abbildung 4.10: Axiale Geschwindigkeit:- Rückströmung für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

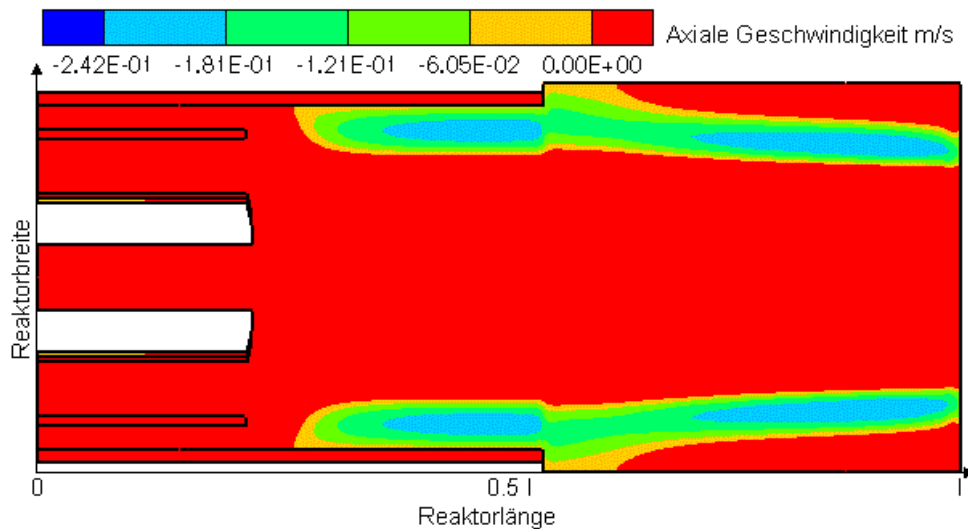


Abbildung 4.11: Axiale Geschwindigkeit:- Rückströmung für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 70 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

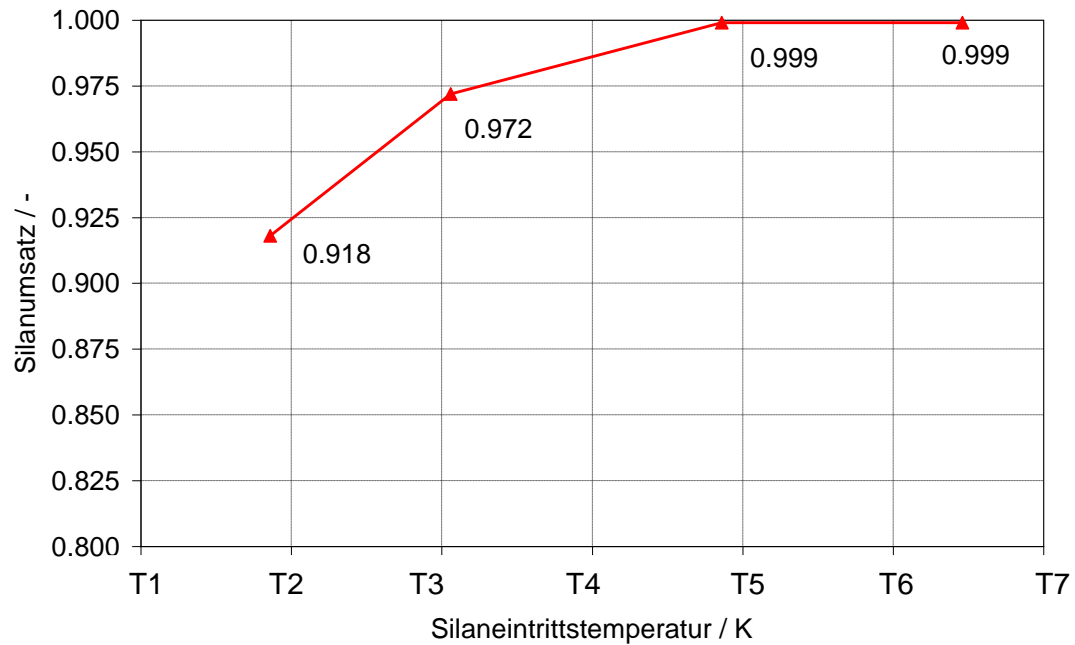


Abbildung 4.12: Einfluss der Silaneintrittstemperatur auf den Silanumsatz, für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

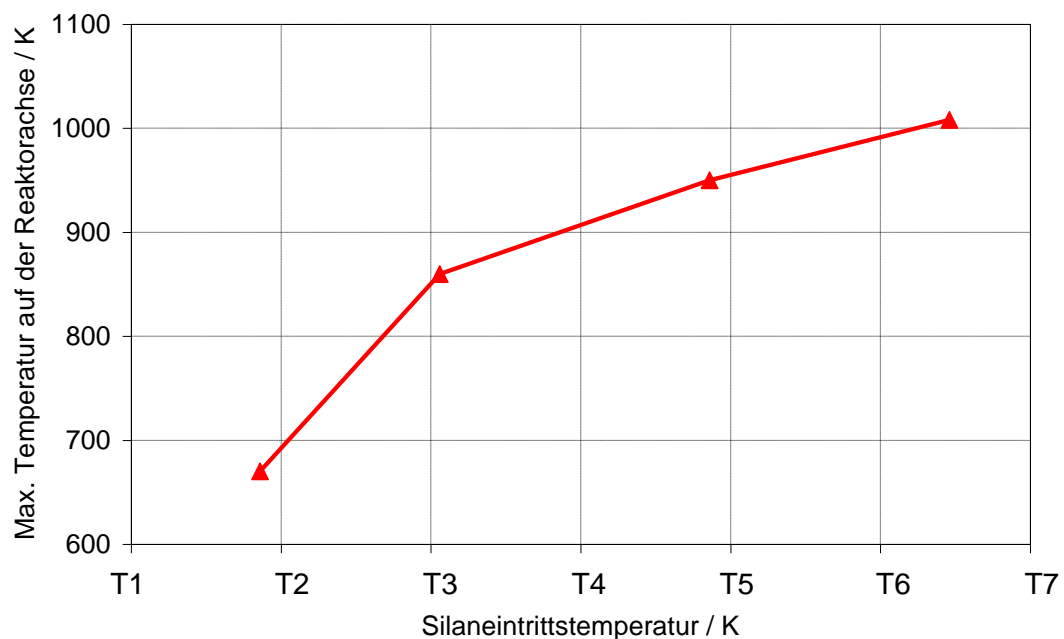


Abbildung 4.13 : Einfluss der Silaneintrittstemperatur auf die maximale Temperatur auf der Reaktorachse, für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4.5 Schleiergase

Einen großen Einfluss auf das Strömungsfeld haben, neben der Austrittsgeschwindigkeit des Silans und der Düsengeometrie die Schleiergasströme (Abbildung 4.14). Um geeignete Gase und deren Massenströme zu ermitteln, wurden experimentelle und numerische Untersuchungen vorgenommen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden verschiedene Gase als Schleiergase verwendet. Hier werden experimentell und numerisch ermittelte Ergebnisse für Wasserstoff und Helium als Schleiergase vorgestellt. Weiterhin wurde der Einfluss der Schleiergasmassenströme auf das Strömungsfeld und auf den Silanumsatz untersucht. Für jeden Betriebszustand (Gasart, Volumenstrom und Temperatur) wurde die Silankonzentration im Abgas am Reaktorausgang mit einem Gaschromatographen gemessen. Bei den experimentellen und numerischen Untersuchungen wurde die im Kapitel 4.4 vorgestellte Düse verwendet. Die Simulationen und die Experimente decken folgende Bereiche ab:

- Innerer Schleiergasstrom von 5 bis 20 slm
- Sperrgasstrom von 15 bis 50 slm
- Äußerer Schleiergasstrom von 30 bis 300 slm
- Heiztemperatur zwischen 1173 und 1373 K

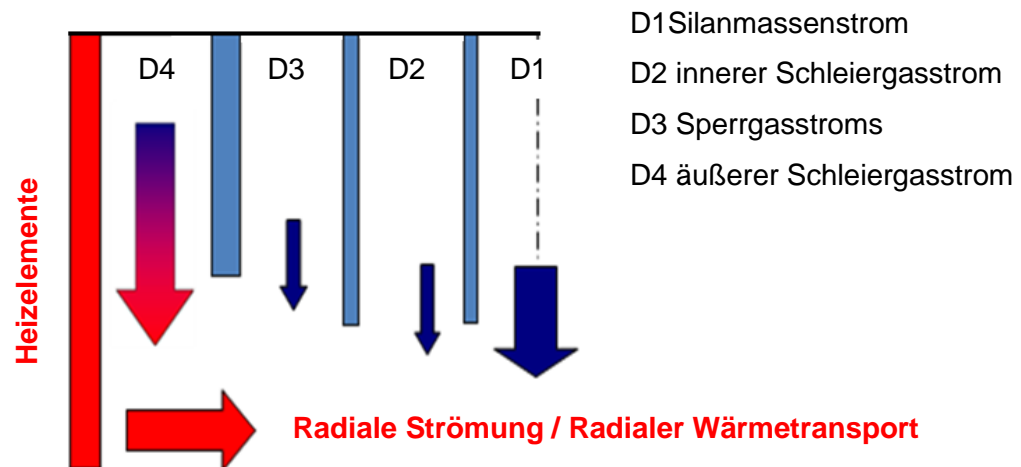


Abbildung 4.14 Skizze des Strömungsfeldes, des Silanmassenstroms D1, des inneren Schleiergasstroms D2, des Sperrgasstroms D3 und des äußeren Schleiergasstroms D4.

4.5.1 Innerer Schleiergasstrom

Zu hohe Volumenströme des inneren Schleiergasstroms führen hier zu geringeren Temperaturen auf der Reaktorachse und geringeren Silanumsätzen. In Abbildungen 4.15a und b ist der Einfluss des inneren Schleiergasvolumenstroms auf die Temperatur entlang der Reaktorachse und auf den Silanumsatz dargestellt. Der Silanvolumenstrom betrug in allen Simulationen 35 slm und die Wasserstoffvolumenströme betrugen 15 slm in D3, und 70 slm in D4.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

Abbildungen 4.15a und b zeigen, dass eine Zunahme des inneren Schleiergasvolumenstroms kleinere Silanumsätze und niedrigere Temperaturen auf der Reaktorachse zur Folge hat. Mittels numerischer Simulationen wurde ein optimaler Wasserstoffvolumenstrom von 5 slm in D2 ermittelt.

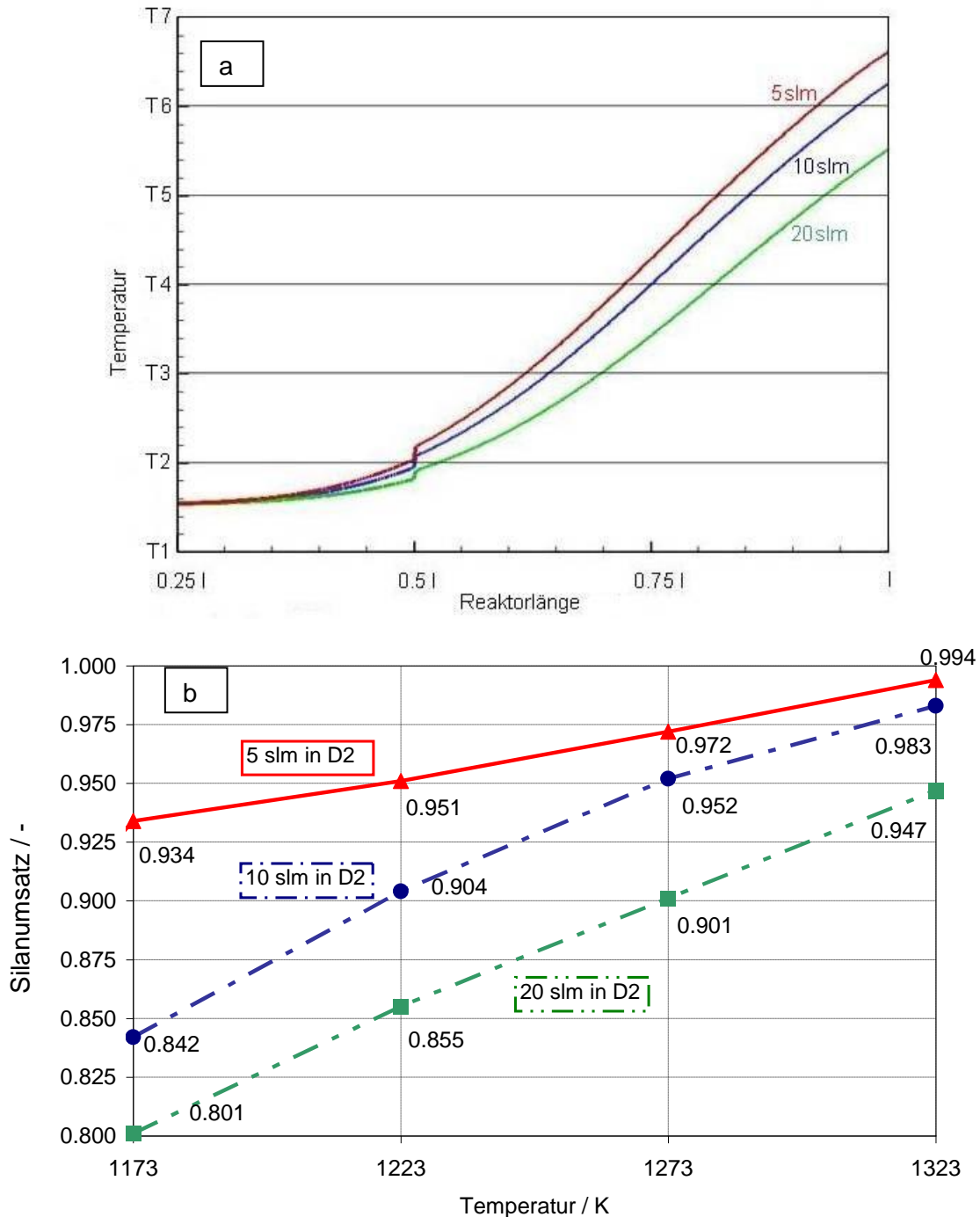
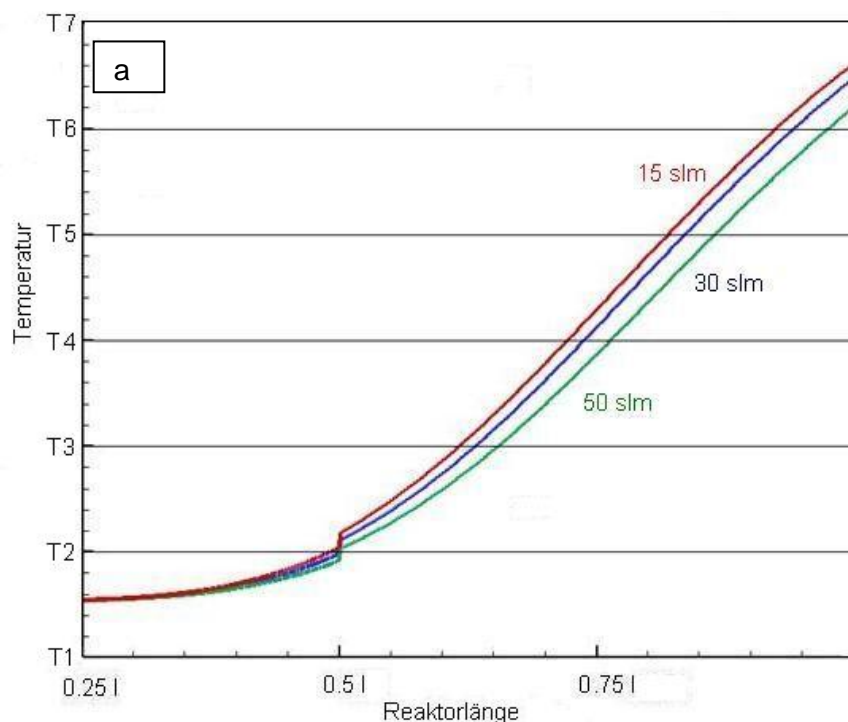


Abbildung 4.15 a) Einfluss des inneren Schleiergasvolumenstroms auf die Temperatur auf der Reaktorachse für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. b) Einfluss des inneren Schleiergasvolumenstroms auf den Silanumsatz für verschiedene Temperaturen der Heizelemente. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4.5.2 Sperrgasstrom

Eine ungünstige Wahl der Größe des Sperrgasvolumenstroms führt wie im Falle des inneren Schleiergasvolumenstroms zu geringeren Silanumsätzen und zu unerwünschten Strömungseffekten. In den Abbildungen 4.16a und b ist der Einfluss des Sperrgasvolumenstroms auf die Temperatur entlang der Reaktorachse und den Silanumsatz dargestellt. Der Silanvolumenstrom betrug in allen Simulationen 35 slm in D1 und die Wasserstoffvolumenströme betrugen 5 slm in D2, und 70 slm in D4. Aus den Abbildungen 4.16a und b geht hervor, dass eine Erhöhung des Sperrgasvolumenstromes zu kleineren Silanumsätzen und niedrigeren Temperaturen auf der Reaktorachse führt. Mittels numerischer Simulationen wurde ein optimaler Wasserstoffvolumenstrom von 15 slm in D3 festgestellt.



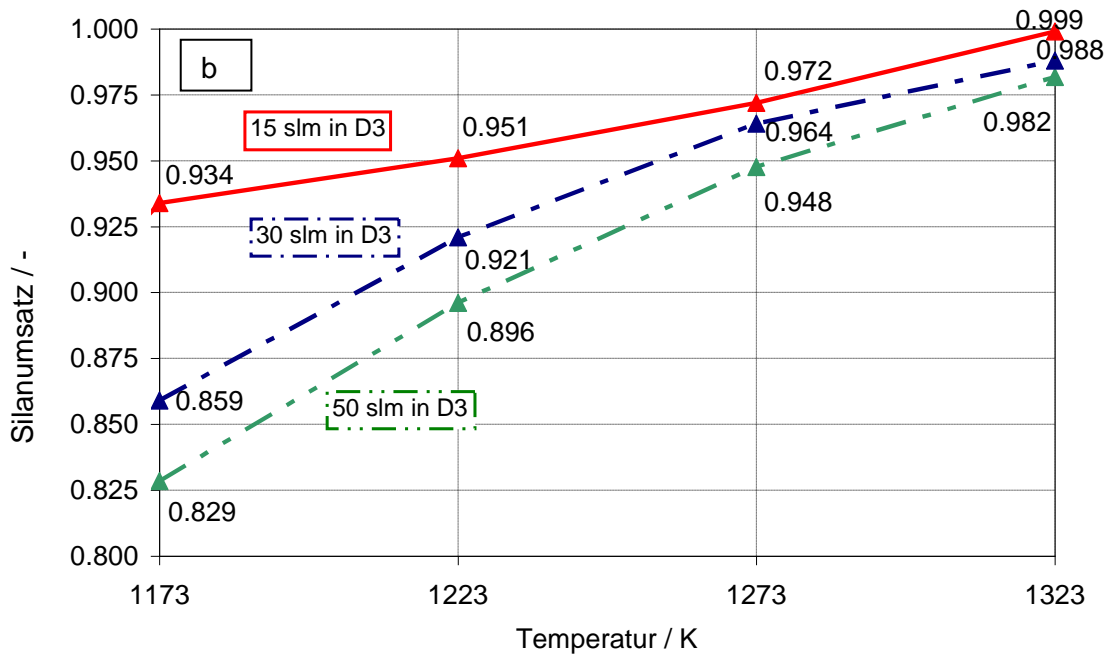


Abbildung 4.16 a) Einfluss des Sperrgasvolumenstroms auf die Temperatur auf der Reaktorachse für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. b) Einfluss des Sperrgasvolumenstroms auf den Silanumsatz für verschiedene Temperaturen der Heizelemente. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4.5.3 Äußerer Schleiergasstrom

Um den optimalen Volumenstrom des äußeren Schleiergases zu ermitteln, wurden Untersuchungen mit besonderem Augenmerk auf den Silanumsatz vorgenommen. Hier wurden im ersten Schritt zwei Volumenströme in D4 untersucht. Im ersten Fall wurde 70 slm und im zweiten Fall wurde 30 slm Wasserstoff als Schleiergas eingesetzt. In den weiteren Simulationen betrug der Silanvolumenstrom 35 slm und die Wasserstoffvolumenströme waren 5 slm in D2, und 15 slm in D3. Die Simulationen wurden für folgende Temperaturen der Heizelemente durchgeführt: 1123, 1173, 1223, 1273 und 1323 K.

Temperatur	Silanumsatz für H ₂ als Schleiergas Volumenstrom 70 slm in D4 -Fall 1		Silanumsatz für H ₂ als Schleiergas Volumenstrom 35 slm in D4 -Fall 2	
	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
1173 K	0.974	0,9341	0,965	0,861
1223 K	0,98	0,9514	0,987	0,92
1273 K	0,99	0,972	0,998	0,97
1323 K	0.994	0,9934	0,999	0,98

Tabelle 1. Vergleich des Silanumsatzes zwischen Experiment und Simulation mit H₂ als Schleiergas bei Volumenströmen von 70 slm und 35 slm in D4 und bei verschiedenen Temperaturen der Heizelemente.

Da die Zerfallsreaktion von Silan thermisch kontrolliert ist, nimmt der Silanumsatz wie erwartet mit steigender Temperatur im Experiment und in der Simulation zu. Bei den höheren Temperaturen stimmen die Simulationsergebnisse in beiden Fällen gut mit den experimentellen Daten überein. Bei niedrigeren Temperaturen liegt Fall 1 näher am Experiment als Fall 2. Die Erhöhung des äußeren Schleiergasvolumenstroms führt, wie in der Abbildung 4.19 dargestellt, zu höheren Temperaturen auf der Reaktorachse. So wird bei dem größeren Schleiergasvolumenstrom schneller die für den Silanzerfall notwendige Temperatur erreicht. Daher ist der Umsatz im Fall 1 höher als im Fall 2.

Da die Ergebnisse der Simulation in den Fällen 1 und 2 gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, wurde die Erhöhung des äußeren Schleiergasvolumenstroms auf 200 slm bzw. auf 300 slm in den Fällen 3 bzw. 4 nur numerisch untersucht. Die restlichen Volumenströme in allen Simulationen betrugen 35 slm Silan in D1, 5 slm Wasserstoff in D2 und 15 slm Wasserstoff in D3.

Bei einer weiteren Erhöhung des äußeren Schleiergasvolumenstroms wird (wie es in den Abbildungen 4.20 a) und b) für die Fälle 3 und 4 gezeigt ist) die für den Silanzerfall notwendige Temperatur langsamer erreicht, was einen geringeren Silanumsatz zur Folge hat. Hier wurde ein optimaler Wasserstoffvolumenstrom von 70 slm in D4 festgestellt.

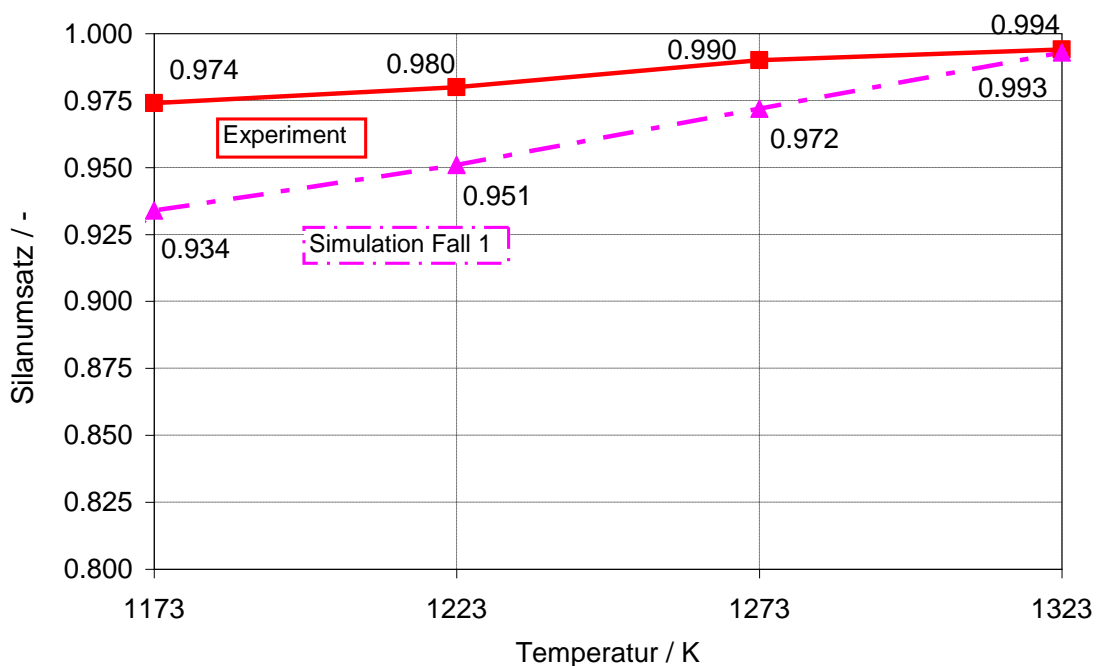


Abbildung 4.17: Vergleich zwischen den experimentell und numerisch ermittelten Silanumsätzen für den Fall 1 bei verschiedenen Temperaturen der Heizelemente.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

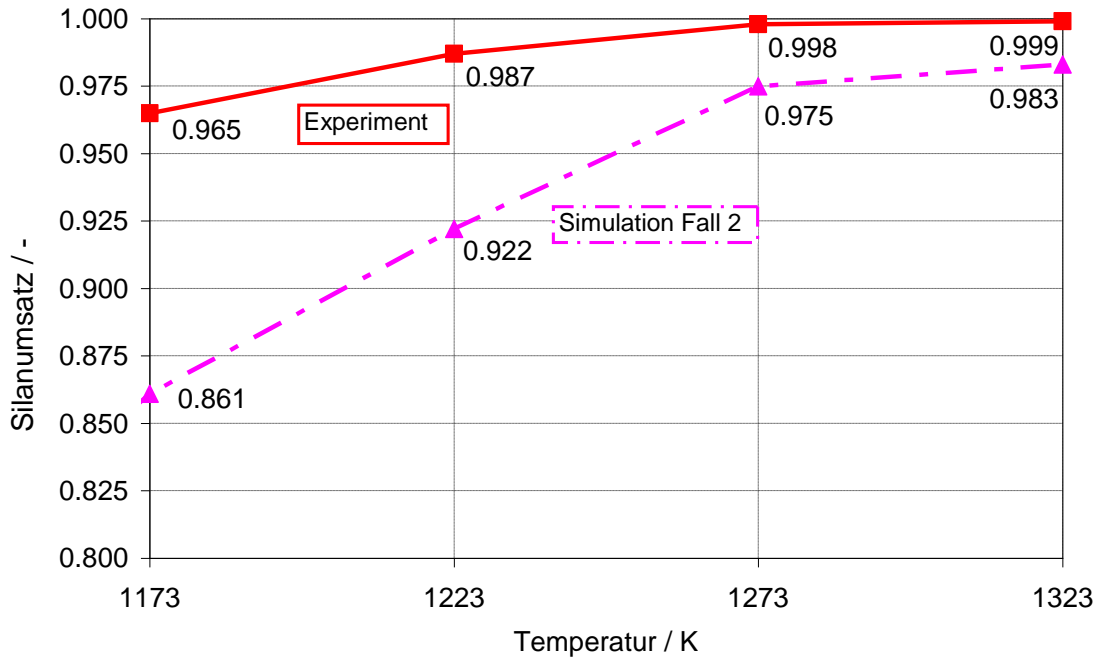


Abbildung 4.18: Vergleich zwischen experimentell und numerisch ermittelten Silanumsätzen für den Fall 2 für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

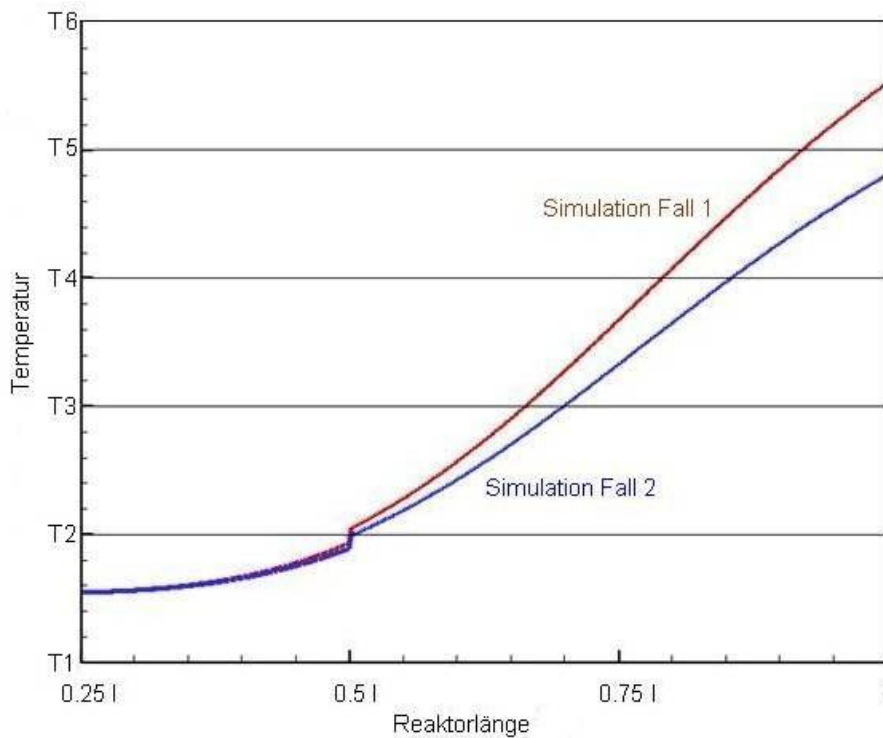


Abbildung 4.19: Einfluss des äußeren Schleiergases auf die Temperatur auf der Reaktorachse für die Simulationsfälle 1 und 2 bei einer Temperatur der Heizelemente von 1173 K.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

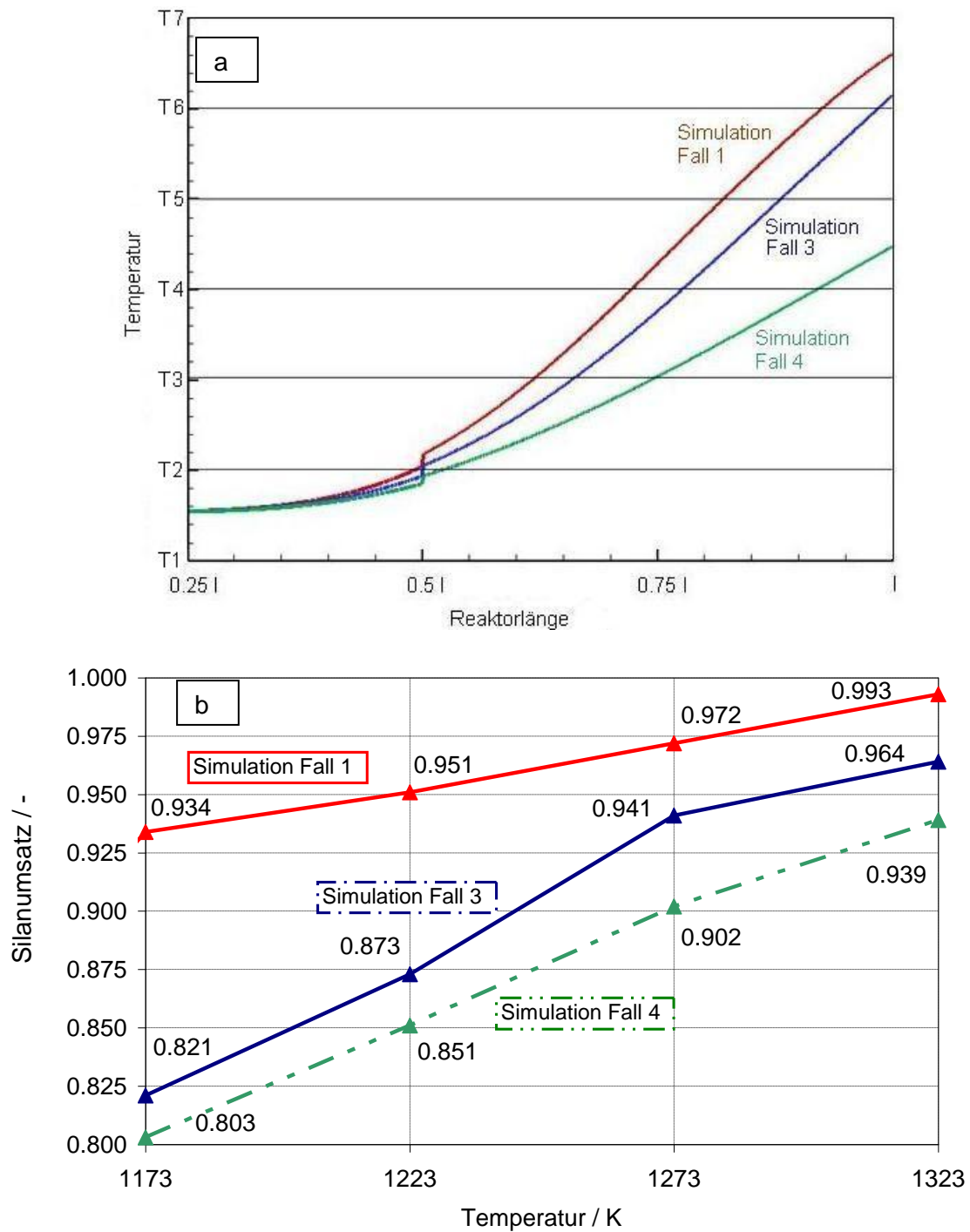


Abbildung 4.20 a) Einfluss des äußeren Schleiergases auf die Temperatur auf der Reaktorachse für Simulationsfälle 1, 3 und 4 bei einer Temperatur der Heizelemente 1273 K. b) Einfluss des äußeren Schleiergases auf den Silanumsatz für die Simulationsfälle 1, 3 und 4 für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

4.6 Rückströmgebiete und Ablagerungen im Reaktor

Numerische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich im Reaktor zwei Rückströmgebiete bilden können: ein Rückströmgebiet befindet sich am Inliner und ein Weiteres zwischen dem äußeren Schleiergas und dem Silanstrom.

Das erste Rückströmgebiet, welches am Inliner auftreten kann, ist von der Größe des Silanvolumenstroms und der des äußeren Schleiergasvolumenstroms abhängig. Mit zunehmendem Silanvolumenstrom nimmt auch die Größe dieses Rückströmgebietes zu. Mit der Erhöhung des äußeren Schleiergasvolumenstroms nimmt die Größe des Rückströmgebietes ab (Abbildungen 4.21 und 4.22). In unserem Fall werden die höchsten Temperaturen auf der Reaktorachse und die höchsten Silanumsätze bei einem äußeren Schleiergasvolumenstrom von 70 slm erreicht. Größere bzw. kleinere, äußere Schleiergasvolumenströme führen zu kleineren Temperaturen auf der Reaktorachse und als Folge dessen zu kleineren Silanumsätzen (Abbildungen 4.17 und 4.18).

Die Lage des zweiten Rückstromgebietes kann durch die Position des äußeren Führungsrohres (Abbildungen 4.5 grün gekennzeichnet) und den äußeren Schleiergasvolumenstrom beeinflusst werden.

Es ist wichtig, die Düsengeometrie, Silan- und Schleiergasvolumenströme so auszulegen, dass es zu keinen Rückströmungen kommt. Falls sich doch Rückströmgebiete bilden, sollten sie möglichst weit von den Düsen- und den Reaktorwänden entfernt sein. Mit zunehmender Größe des Rückströmgebietes am Inliner halten sich die heißen Partikel länger in der Nähe der kalten Reaktorwände auf und lagern sich aufgrund von thermophoretischen Kräften dort ab. Im ersten Schritt wird eine dünne Partikelschicht gebildet, auf der es aufgrund von beispielsweise Coulomb'schen, van-der-Waals'schen oder magnetischen Kräften (bei geeigneten Materialien) zu weiterer Pulverablagerung in der kalten Zone kommt. Die so gebildete Partikelschicht kann sich bis zur heißen Zone im Reaktor ausbreiten. Mit enger werdendem Strömungsquerschnitt nimmt die Bedeutung von Effekten wie Impaktion, Interzeption und Diffusion von Partikeln zu. Im schlimmsten Fall kann es zum Ausfall des Reaktors aufgrund von Pulverablagerungen, kommen.

Aus den Abbildungen 4.21 und 4.22 wird ersichtlich, dass eine Verkleinerung des äußeren Schleiergasvolumenstroms von 70 auf 30 slm neben dem niedrigeren Silanumsatz auch zu einer Zunahme und Verlagerung des zweiten Rückstromgebietes in Richtung der Düsen spitze führt. Mit der Zunahme und durch die Verlagerung des zweiten Rückstromgebietes halten sich die Partikel länger im heißen Bereich des Reaktors auf, wo sie sich unter Einwirkung von unterschiedlichen Haftkräften an der Düse oder auf den heißen Reaktorwänden ablagern können.

4 Reaktorgeometrie und Optimierung der Volumenströme im Reaktor

Experimentelle Untersuchungen haben die numerisch ermittelten Ergebnisse bestätigt und gezeigt, dass die Ablagerungen im ersten Schritt als dünne Schichten oder auch als größere, in den Reaktor hineinwachsende Strukturen auftreten. Mit der Verwendung der numerisch optimierten Schleiergasvolumenströme konnten in späteren Versuchen die Ablagerung von Siliziumpartikel deutlich verringert werden.

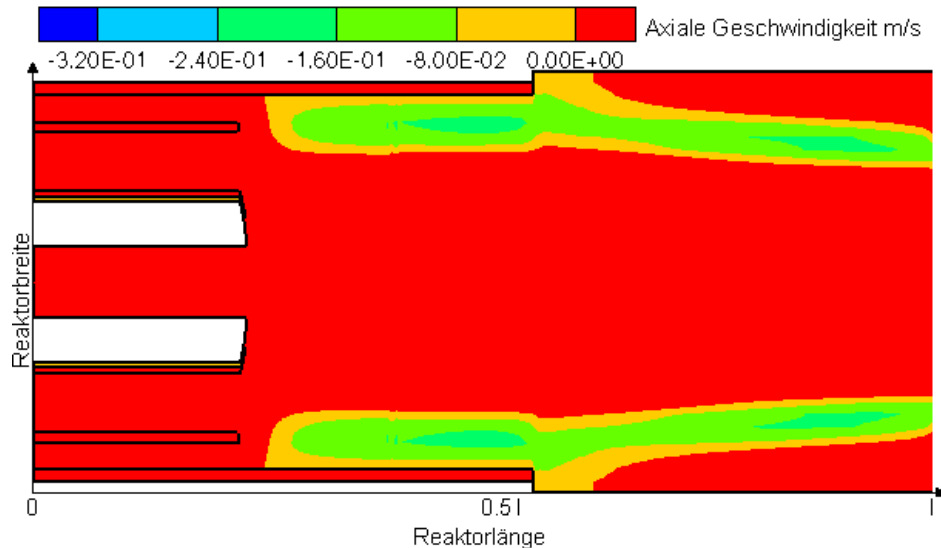


Abbildung 4.21: Axiale Geschwindigkeit, Rückströmung für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 30 slm Wasserstoff.

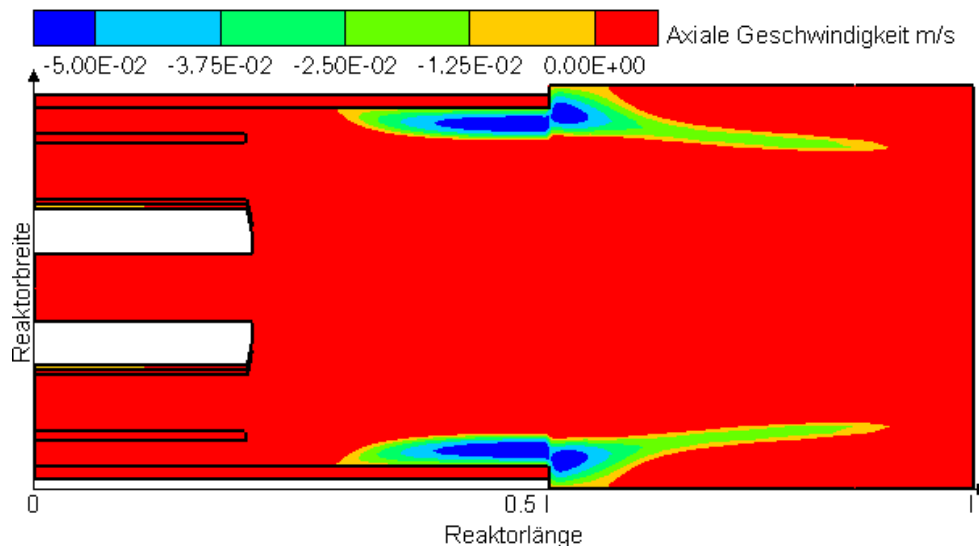


Abbildung 4.22: Axiale Geschwindigkeit, Rückströmung für eine Temperatur der Heizelemente von 1273 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

4.7 Variationen des Schleiergases

Die Schleierströme erfüllen vielfältige Aufgaben, wie z.B. die Reaktionszone in Nähe der Reaktorachse zu halten, Partikelablagerungen an den Reaktorwänden zu verringern (die Pyrolyse von Prekursor vor allem in Nähe der Reaktorwände möglichst in Richtung der Edukte zu verschieben), das Partikel-Gasgemisch zu verdünnen oder die Wärmeenergie von der Wand zum Silan zu transportieren. Jedoch ist die wichtigste Aufgabe, möglichst hohe Temperaturen auf der Reaktorachse und damit einen kompletten Silanumsatz (ohne Ablagerungen der Partikel auf den Reaktorwänden) zu gewährleisten. Um ein Gas zu finden, das in der Lage ist, diese Aufgaben zu erfüllen, wurden Simulationen und Versuche mit besonderem Augenmerk auf den Silanumsatz durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchung wurden Stickstoff, Argon, Wasserstoff und Helium als potentielle Schleiergase eingesetzt. Hier werden die Simulations- und Versuchsergebnisse für Wasserstoff und Helium vorgestellt. Der Silanvolumenstrom betrug in allen Simulationen bzw. Experimenten 35 slm und die Wasserstoff- bzw. Heliumvolumenströme betrugen 5 slm in D2, 15 slm in D3 und 70 slm in D4. Das in den Simulationen verwendete reaktionskinetische Modell des Silanzerfalls basiert auf Messungen des thermischen Zerfalls von Silan in Argon im Stoßwellenrohr. Alle Simulationen bzw. Experimente wurden für folgende Temperaturen der Heizelemente durchgeführt: 1173, 1223, 1273 und 1323 K.

Im Vergleich zu Stickstoff oder Argon haben Helium und Wasserstoff eine geringere Dichte. Der Wechsel zwischen leichten und schweren Gasen wirkt sich besonders auf die Reynolds-Zahl aus. Allgemein wird bei steigender Reynolds-Zahl in Rohrströmungen die Wandtemperatur erst nach einer längeren Zeit in der Reaktormitte erreicht. D.h. bei größerer Reynolds-Zahl werden hohe Temperaturen auf der Reaktorachse wesentlich später erreicht.

Temperatur	Silanumsatz für H ₂ als Schleiergas		Silanumsatz für He als Schleiergas	
	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
1173 K	0.97	0,93	0,93	0,88
1273 K	0,98	0,95	0,96	0,92
1273 K	0,99	0,97	0,98	0,95
1323 K	0.99	0,99	0,99	0,98

Tabelle 2. Vergleich des Silanumsatzes zwischen Experiment und Simulation für Wasserstoff und Helium als Schleiergas für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

In einem Leerversuch ohne Silan wurde anhand der elektrischen Heizleistungen und der Messung der Gasphasentemperatur ermittelt, dass sich der Wasserstoff bis auf die Temperatur der Heizelemente erwärmt. Dies ist bei Stickstoff nicht der Fall. Hier werden bei gleicher Verweilzeit nur etwa 60% der Reaktorwandtemperatur erreicht. Aufgrund der hohen Wärme-

leitfähigkeit von Wasserstoff kann die gewünschte und für den Silanzerfall notwendige Temperatur schneller erreicht werden. In den Abbildungen 4.23 und 4.24 ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulations- und Versuchsergebnissen des Silanzerfalls für Wasserstoff bzw. Helium als Schleiergas zu erkennen. Da die hier als Schleiergas verwendeten Medien Wasserstoff und Helium ähnlich große Dichten und Wärmeleitfähigkeiten haben, ist der Silanumsatz für beide Schleiergase ähnlich hoch. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde in weiteren Versuchen Wasserstoff eingesetzt.

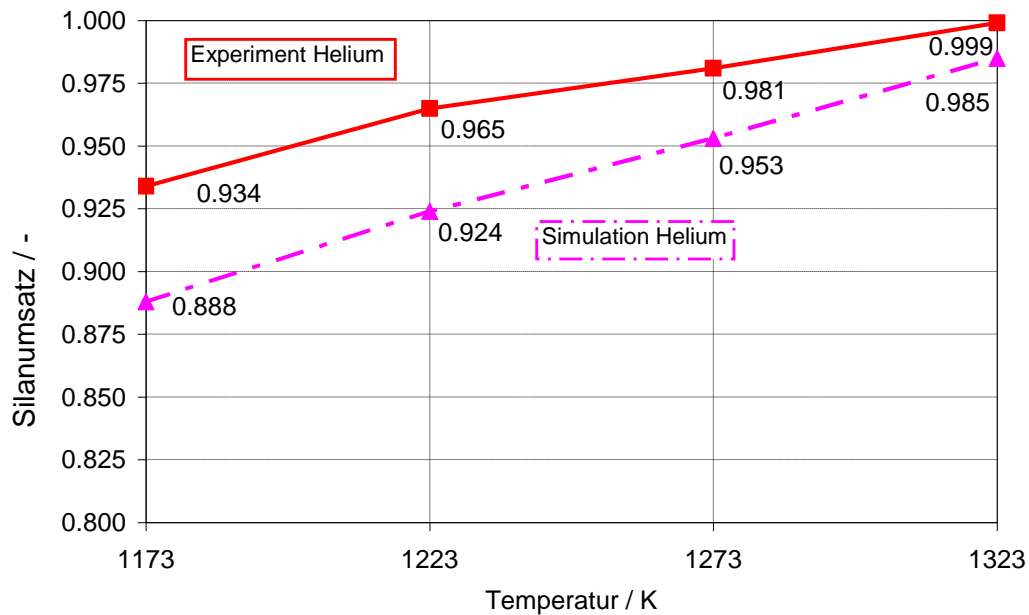


Abbildung 4.23: Vergleich zwischen den experimentell und numerisch ermittelten Silanumsätzen für Helium als Schleiergas für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

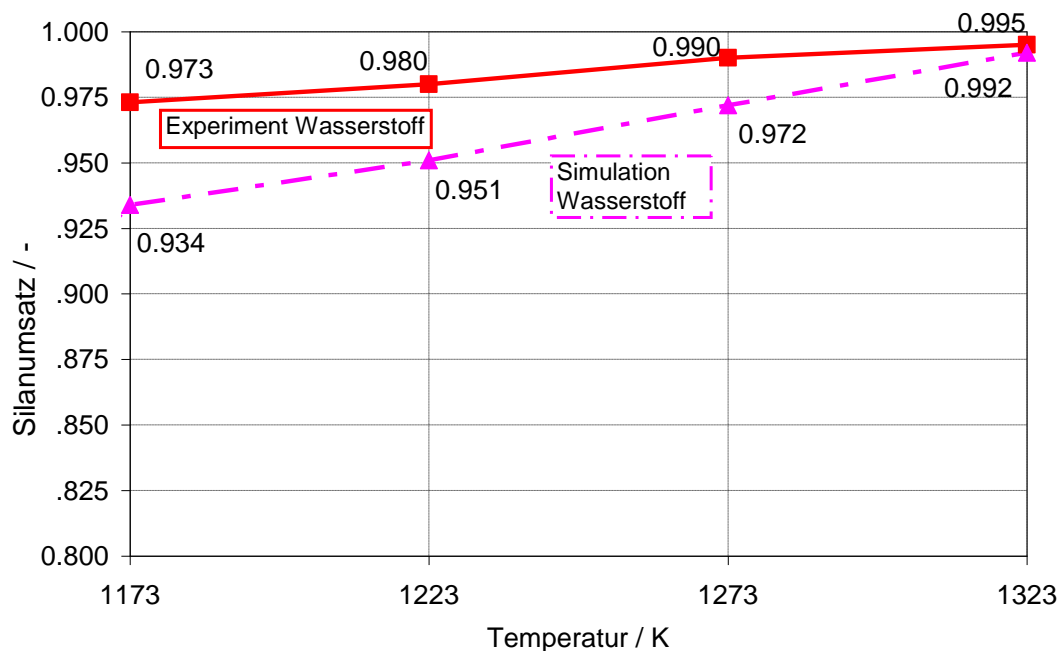


Abbildung 4.24: Vergleich zwischen den experimentell und numerisch ermittelten Silanumsätzen für Wasserstoff als Schleiergas für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

5 Simulation der Synthese von Siliziumnanopartikeln

Für die Beschreibung des Partikelwachstums und zur Modellvalidierung ist die Kenntnis der im Experiment meist verhältnismäßig einfach zugänglichen Produktpartikeleigenschaften nicht ausreichend. Es werden vielmehr Daten über Reaktorgeometrie, Temperatur-, Konzentrations- und Geschwindigkeitsfelder im Reaktor sowie Informationen über Partikelgröße, Partikelmorphologie, etc. benötigt. Diese Informationen werden für die Validierung der Partikelwachstumsmodelle und die Einstellung geeigneter Prozessparameter zur Erzeugung bestimmter Produktpartikel eingesetzt. Die Prozessparameter lassen sich mit geeigneten Programmen, die sowohl die Strömungsverhältnisse im Reaktor als auch das Partikelwachstum beschreiben, abschätzen. In dem hier untersuchten wandbeheizten Rohrreaktor ist die Strömungssimulation von großer Bedeutung, da die meisten Größen wie z.B. die Gasphasentemperaturverteilung oder die Verteilung der einzelnen Spezieskonzentrationen experimentell nicht zugänglich sind. Die mittels Strömungssimulation gewonnenen Geschwindigkeits-, Temperatur- und Konzentrationsfelder im Reaktor können mit Partikelwachstumsmodellen gekoppelt werden [15, 17].

Die Simulation der Produktion von Siliziumnanopartikeln durch Umsetzung von Silan im wandbeheizten Rohrreaktor wurde durch die Integration eines zweidimensionalen monodispersen und eines zweidimensionalen sektionalen Partikelmodells in die CFD Software Fluent realisiert. Bei den Simulationen wurde die in den Kapiteln 4.3 und 4.4 bereits beschriebene Geometrie verwendet. Für eine erfolgreiche Simulation der Pyrolyse von Silan ist die Kenntnis der bestimmenden Reaktionen unerlässlich. Ein wichtiger Eingangsparameter, der im Kapitel 5.1 untersucht wurde, ist die Kinetik des Silanzerfalls. Hierbei werden die Simulationsergebnisse von Ein- und Zweischnitt Zerfallsmechanismen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. In den Kapiteln 5.2 und 5.3 werden die mit Hilfe des monodispersen und des sektionalen Modells simulierten Partikeleigenschaften sowie der Einfluss des Temperatur-, Konzentrations- und Geschwindigkeitsfeldes auf dieselben untersucht. Den Abschluss des fünften Kapitels bildet der Vergleich zwischen den Messungen und den Simulationsergebnissen. Hierbei werden unter anderem die aus den Simulationen ermittelten Primärpartikel- und Partikeldurchmesser mit den experimentell bestimmten verglichen. Da die Simulationsergebnisse in einigen Fällen von den experimentellen abweichen, wurden hier die Modellannahmen überprüft und deren Einflüsse auf die Partikelgröße diskutiert.

5.1 Kinetik des Silanzerfalls

Bei der Generierung von Nanopartikel über Gasphasenreaktionen ist der eigentlichen Partikelentstehung immer ein Reaktions- und Transportprozess von Gasphasenspezies vor-

geschaltet [65]. Die Kenntnis der ablaufenden Elementarreaktionen sowie der Einfluss äußerer Parameter wie Gaszusammensetzung, Geschwindigkeit und Temperatur auf die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind unerlässlich. In vielen Reaktionssystemen ist der thermische Zerfall von Prekursoren derjenige Teilprozess, der die Kinetik der Gesamtreaktion bestimmt.

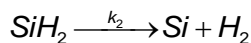
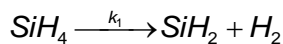
Der thermisch initiierte Zerfall von Silan ist aus thermodynamischer Sicht eine leicht exotherme nicht limitierte Reaktion, deren Gleichgewicht in einem Temperaturbereich von 773 – 1273 K vollständig auf der Seite der Produkte liegt. Viele Untersuchungen sind durchgeführt worden, um die Kinetik bzw. den Mechanismus der Pyrolyse von Silan zu ermitteln [21, 55]. Da das Silan hoch brennbar ist, werden experimentelle Untersuchungen bei hohen Konzentrationen zur Bestimmung der Zerfallskinetik gemieden oder in statischen Systemen durchgeführt. Im Gegensatz zu den nicht verdünnten Systemen ist die chemische Kinetik der Pyrolyse von verdünnten Silan Systemen gut erforscht und in der Literatur dokumentiert [66, 55]. Bei den theoretischen Untersuchungen von detaillierten Zerfallsmechanismen werden generell zeitabhängige null- und eindimensionale Simulationen bevorzugt, da sich hierbei die Erhaltungsgleichungen auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen reduzieren lassen. Da bei diesen Untersuchungen eine Ortsabhängigkeit der Zustandsgrößen wie Druck, Geschwindigkeit und Temperatur nicht betrachtet wird (0D), sind die Rechenzeiten überschaubar kurz und sind besonders für die Sensitivitätsanalyse von komplexen Reaktionsmechanismen geeignet. Bei den zeitabhängigen null- und eindimensionalen Untersuchungen werden wichtige Effekte, wie z.B. Rückströmeffekte oder örtlich starke Temperaturgradienten, die einen erheblichen Einfluss auf die Zerfallskinetik haben, nicht berücksichtigt. Coltrin et al. [5] z.B. haben mit einem Mechanismus, in dem 26 Einzelreaktionen und 16 verschiedene Spezies auftreten, unter der Annahme der konstanten Temperatur und des konstanten Druckes, das zeitabhängige Verhalten der chemischen Kinetik des Silans untersucht. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionen wurden mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes berechnet. Das Ergebnis dieser Untersuchung sind die zeitabhängigen Molenbrüche der einzelnen Spezies.

Im Gegensatz zu den zeitabhängigen null- und eindimensionalen sind die zweidimensionalen Untersuchungen deutlich komplexer und erfordern die Lösung eines Systems partieller Differentialgleichungen. Hier ist die chemische Kinetik mit anderen Zustandsgrößen, die nicht konstant sind sondern sich im Ort und gegebenenfalls auch in der Zeit ändern, gekoppelt. Die Reaktionen finden in einem ausgedehnten Volumen statt, das vom Geschwindigkeits- und Temperaturfeld beeinflusst ist. Neben der Silankonzentration haben örtliche Temperaturgradienten, und Rückströmungen einen starken Einfluss auf die Zerfallskinetik des Prekursors. Aus diesem Grund ist hier für die Beschreibung des Silanzerfalls ein kompakter Mechanismus erforderlich, der in der Lage ist, die komplexe Wechselwirkung zwischen den

einzelnen Größen zu erfassen. Für die Beschreibung des Silanzerfalls wurden in dieser Arbeit zwei Mechanismen verwendet: ein Einschrittmechanismus und ein Zweischnittmechanismus.

Zweischnittmechanismus

Die Kinetik der Pyrolyse von Silan kann am besten und am einfachsten an einem verdünnten System untersucht werden. In dieser Arbeit wurde für die Beschreibung des Silanzerfalls ein Mechanismus verwendet, der experimentell an einem verdünnten System ermittelt wurde. Hierbei handelt es sich um einen Zweischnittmechanismus, der mit folgenden Gleichungen definiert ist:



mit den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten:

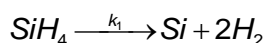
$$k_1 = 1.9 \cdot 10^{10} \exp\left[\frac{22500 \text{ K}}{T}\right] \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 9.1 \cdot 10^{13} \exp\left[\frac{15100 \text{ K}}{T}\right] \text{ s}^{-1}$$

Einer erfolgreichen Anwendung des Zweischnittmechanismus sollten Untersuchungen mit komplexeren Mechanismen folgen. Der oben genannte Zweischnittmechanismus für die Beschreibung der Pyrolyse von Silan wurde erstmals von Hogness et al. [21] in einem statischen System mit reinem Silan in einem Temperaturbereich von 653 – 7630 K und einem Druckbereich von 0.053 – 0.66 bar untersucht. Weiterhin untersuchten Roth et al. [66] den Mechanismus in einem Stoßwellenrohrreaktor. Auch die für die Durchführung der Simulationen notwendige Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 [41] und k_2 [41] wurden in einem Stoßwellenrohrreaktor ermittelt. Hierbei wurde der thermische Zerfall von verdünntem Silan 0,15 – 1,5 ppm SiH_4 in Argon in einem Temperaturbereich von 1200 – 1715 K, bei Drücken um 0,8 bar untersucht.

Einschnittmechanismus

Die Kinetik der Pyrolyse von Silan kann auch, als eine Reaktion erster Ordnung, durch einen einfachen Einschrittmechanismus beschrieben werden.



mit dem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient:

$$k_1 = 1.5 \cdot 10^8 \exp\left[\frac{13905 \text{ K}}{T}\right] \text{ s}^{-1}$$

Der oben genannten Einschrittmechanismus wurde von Furusawa et al. [55] und Kojima et al. [32] untersucht. Beide untersuchten die Silanpyrolyse in einem Quarzglas Leerrohrreaktor

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

mit verschiedenen Gasmischungen in einem Temperaturbereich von 823 bis 973 K. Kojima et al. [32] führten die Untersuchungen mit einer Silankonzentration von 1.3 bis 5.3% durch, während bei den Untersuchungen von Furusawa et al. [55] die Silankonzentration zwischen 0.5 und 1% variiert wurde. Furusawa et al. [55] beobachteten aus dem Vergleich eigener Ergebnisse in Wasserstoff mit denen von Kojima und Furusawa [55] in Argon eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit in Wasserstoff als in Argon. Dies wurde bei der Ermittlung des kinetischen Ansatzes berücksichtigt.

Die für die Durchführung der Simulationen notwendige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 wurde in Stoßwellenexperimenten bei Reaktionstemperaturen zwischen 890 – 1440 K, Drücken um 1 bar und mit relativen Konzentrationen von 0.1, 0.5 und 1.0% SiH_4 in Argon ermittelt [66].

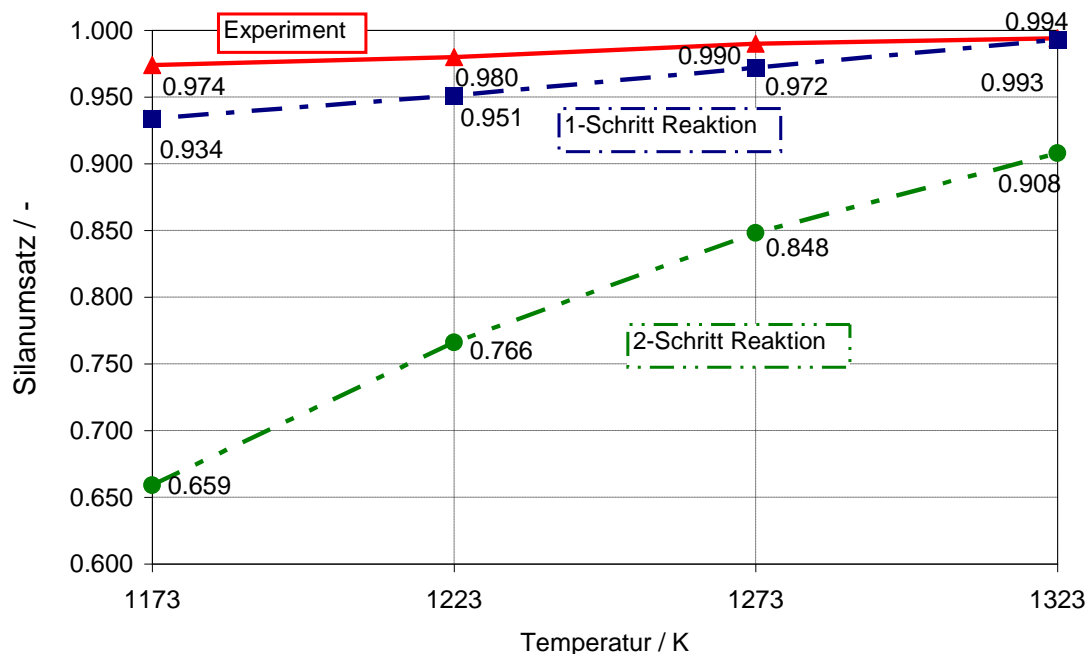


Abbildung 5.1: Vergleich des gemessenen mit dem mittels der Ein- und Zweischrittreaktion simulierten, Silanumsatzes für verschiedene Temperaturen der Heizelemente.

Die Silankonzentration ist für eine hohe Produktionsrate einer der wichtigsten Parameter, weswegen eine möglichst hohe Silankonzentration gewünscht ist. Der Einfluss der Silankonzentration auf die Zielgrößen wie z.B. den Silanumsatz ist sehr eng mit den anderen Reaktionsbedingungen wie der Temperatur, der Geschwindigkeit und dem Druck verbunden. Der Untersuchungsbereich liegt in dieser Arbeit bei einer Silankonzentration von 100% bei Normaldruckbetrieb, einem Silanvolumenstrom von 25 slm und in einem Temperaturbereich der Heizelemente von 1173 bis 1323 K. Der Silanumsatz ist eine der wenigen Größen, die im Reaktor während des Versuchs gemessen werden können und mit der die simulierten Silanumsätze der Ein- und Zweischrittmechanismen verglichen werden können. In der Abbildung

5.1 sind die mittels der Ein- und Zweischrittmeechanismen simulierten und die gemessenen Silanumsätze dargestellt. Die experimentellen und die Simulationsergebnisse zeigen einen Anstieg des Silanumsatzes mit der Temperatur der Heizelemente. Bei einer Temperatur der Heizelemente von 1173 K ist der mittels der Einschrittreaktion berechnete Silanumsatz im Vergleich zu dem mittels der Zweischrittreaktion berechneten deutlich näher an dem gemessenen Silanumsatz. Mit zunehmender Temperatur wird der Unterschied zwischen den mittels der Ein- und Zweischrittmeechanismen berechneten und dem gemessenen Silanumsatz kleiner. Obwohl sich bei einer Temperatur der Heizelemente von 1323 K die Abweichung des Zwei- im Vergleich zu dem Einschrittmeechanismus verkleinert hat, ist sie verglichen mit dem Gemessenen Silanumsatz relativ groß. Die auf der Abbildung 5.1 dargestellten Kurven bestätigen vor allem an Hand des gemessenen Silanumsatzes die temperaturabhängige Natur der Silanpyrolyse. Coltrin et al. [5] haben mit Hilfe des bereits in der Einleitung beschriebenen Modells zeitabhängige, nulldimensionale Untersuchungen an einem statischen Silansystem bei Verdünnungen bis zu 20% in Argon und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Obwohl es sich hier um 0D Untersuchungen handelt die eine ortsabhängige Betrachtung der Zerfallskinetik nicht erlauben, wurden sie im Rahmen der Analyse der hier ermittelten Simulationsergebnisse als Vergleichsgröße zur Abschätzung des Prekursorzerfallprozesses herangezogen. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Silanpyrolyse wurde auch in der Arbeit vom Coltrin et al. [5] eine Zunahme des Silanumsatzes und eine Beschleunigung des Silanzerfalls bei höheren Temperaturen festgestellt. Des Weiteren wurde auch festgestellt, dass die Pyrolyse nicht nur bei höheren Temperaturen sondern auch bei höheren Silankonzentrationen schneller abläuft. Dies lässt sich mit der höheren Konzentration der reaktiven Zwischenprodukte begründen. In der experimentellen Untersuchung des oben beschriebenen Systems wurde auch beobachtet, dass mit zunehmender Silankonzentration die Bildung der Partikelkeime zunahm. Auf dem Weg vom Gas zum Partikel kann bei statischen Systemen die Entstehung und der Zerfall von den wichtigen Zwischenspezies auch bei höheren Konzentrationen gut beobachtet und dokumentiert werden, was sich auch in der Vielzahl von den detaillierten Mechanismen widerspiegelt. Anders ist es bei den unverdünnten dynamischen Systemen, bei denen die Kinetik des Silanzerfalls nicht unabhängig von dem z.B. Strömungs-, Spezieskonzentrations- und Temperaturfeld betrachtet werden kann. Hier ist, abhängig von der Art der Strömung, die Koagulationswahrscheinlichkeit bzw. -geschwindigkeit viel höher als bei statischen Systemen. Dies ist einer der Gründe, wieso die für die statische Betrachtung ausgelegte Zerfallskinetik hier nicht eingesetzt werden kann. Wenn die Zerfallskinetik nicht an dem beobachteten System selbst gemessen werden kann, dann muss ein Mechanismus angenommen werden der an Hand der Größen, die an dem beobachteten System gemessen werden können, verifiziert werden kann. In der Regel wird in solchen Fällen von einfachen Mechanismen ausgegangen und bei einer erfolgreichen An-

wendung der einfachen folgen Untersuchungen mit komplexeren Mechanismen. Die hier verwendeten Modelle zur Beschreibung der Silanpyrolyse wurden im Hinblick auf zwei Zielgrößen die am Reaktor gemessen werden können entwickelt nämlich, den Silanumsatz sowie den Primärpartikel- bzw. den Partikeldurchmesser. Da es anhand der in der Literatur berichteten Informationen keine detaillierten Zerfallsmechanismen von Silan zur Beschreibung der Zerfallskinetik des hier untersuchten Systems gibt, hat man sich bei dieser Untersuchung mit niedrigem Detaillierungsgrad der beiden Mechanismen zufriedengeben müssen. Im Vergleich zu den mit dem Zweischrittmeechanismus berechneten stimmen die mit dem Einschrittmeechanismus ermittelten Silanumsätze besser mit den gemessenen überein. Zu dieser Übereinstimmung kommt es aufgrund der Tatsache, dass der Einschrittmeechanismus bei höheren Silankonzentrationen untersucht wurde. Da der Einschrittmeechanismus den Silanumsatz besser beschreibt, wurde er in den weiteren Simulationen eingesetzt.

Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen berechnete Temperaturfelder und Verteilungen der Reaktionsgeschwindigkeiten. Beide Größen haben einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung und das Wachstum der Siliziumpartikel. Das Gasgemisch strömt von links in den Reaktor ein. Die Wärme, die durch Konvektion und Wärmeleitung von den heißen Wänden zur Reaktormitte transportiert wird, sorgt für eine schnelle Aufheizung des einströmenden Silans. In den Abbildungen 5.2 und 5.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Silanpyrolyse sowie die erwartete Beschleunigung des Silanzerfalls bei höheren Temperaturen deutlich zu erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit, deren örtliche Verteilung in Abbildung 5.3 dargestellt ist, folgt den Isothermen des Systems. Kurz vor dem Austritt aus dem Reaktor ist das meiste Silan zu Silizium und Wasserstoff umgesetzt. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Verteilung des Stoffmengenanteils des Silans wider (siehe Abbildung 5.4). Das berechnete Geschwindigkeitsfeld, das neben der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Bildung und das Wachstum der Partikel hat, wurde bereits im Kapitel 4 beschrieben.

Die Reaktionsprodukte des thermischen Zerfalls vom Silan sind zunächst gasförmig. Keimbildung ist der erste Schritt bei der Entstehung einer neuen festen Phase. Die Keime sind definiert als kritische Cluster von Molekülen einer neuen Phase, die sich mit ihrer sie umgebenden Mutterphase in einem labilen Gleichgewicht befinden. Liegt eine Übersättigung $S > 1$ vor, nimmt ihre Zahl deutlich zu und sie können die kritische Keimgröße erreichen. Der klassischen Nukleationstheorie nach kann der Durchmesser des kritischen Keimes wie folgt bestimmt werden [15, 20]:

$$(5.1) \quad d^* = \frac{4 \gamma v_{p0}}{k_B T \ln S}$$

Hierbei steht γ für die Oberflächenspannung und v_{p0} für das molekulare Volumen des Partikelmaterials. Wird der kritische Keim nach der klassischen Nukleationstheorie (5.1) be-

stimmt, ist er kleiner als ein Monomer. Deshalb wurde angenommen, dass ein einzelnes Monomer bereits einen stabilen Keim darstellt [15]. Größere Partikel entstehen durch Koagulation und Koaleszenz. Abbildung 5.5 zeigt das Verhältnis des, nach der klassischen Nukleationstheorie berechneten Durchmessers des kritischen Keimes und des Monomerdurchmessers entlang der Reaktorachse.

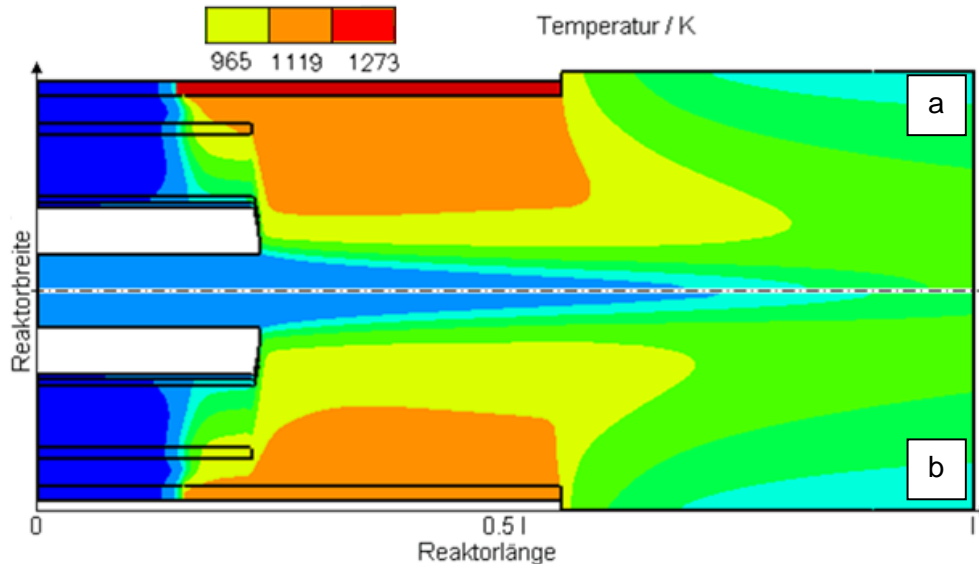


Abbildung 5.2: Vergleich der Temperaturfelder für unterschiedliche Temperaturen der Heizelemente. a) Über der Symmetrieachse $T = 1273$ K und b) unter $T = 1173$ K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

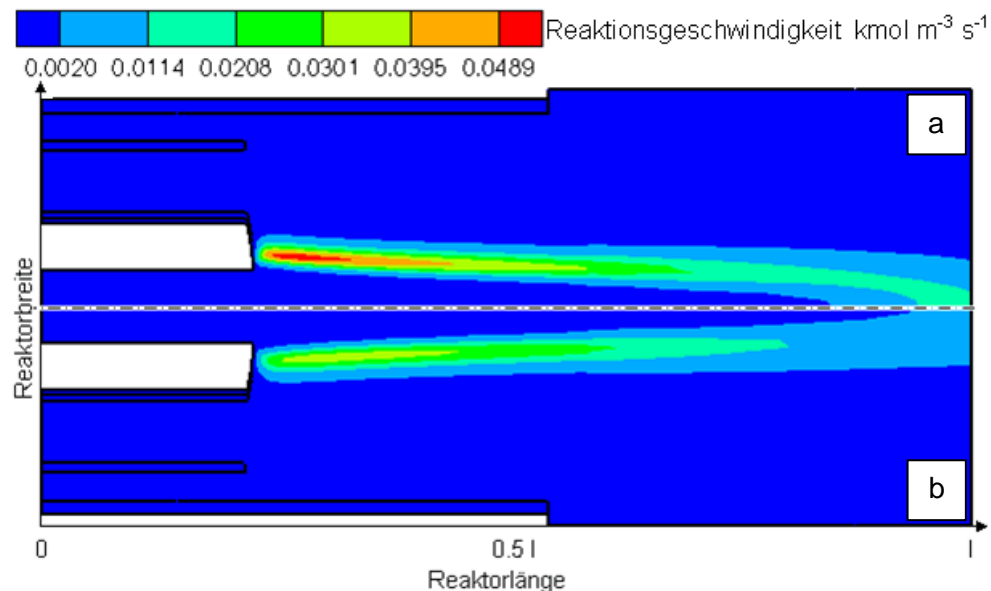


Abbildung 5.3: Vergleich der örtlichen Verteilungen der Reaktionsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Temperaturen der Heizelemente. a) Über der Symmetrieachse $T = 1273$ K und b) unter $T = 1173$ K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

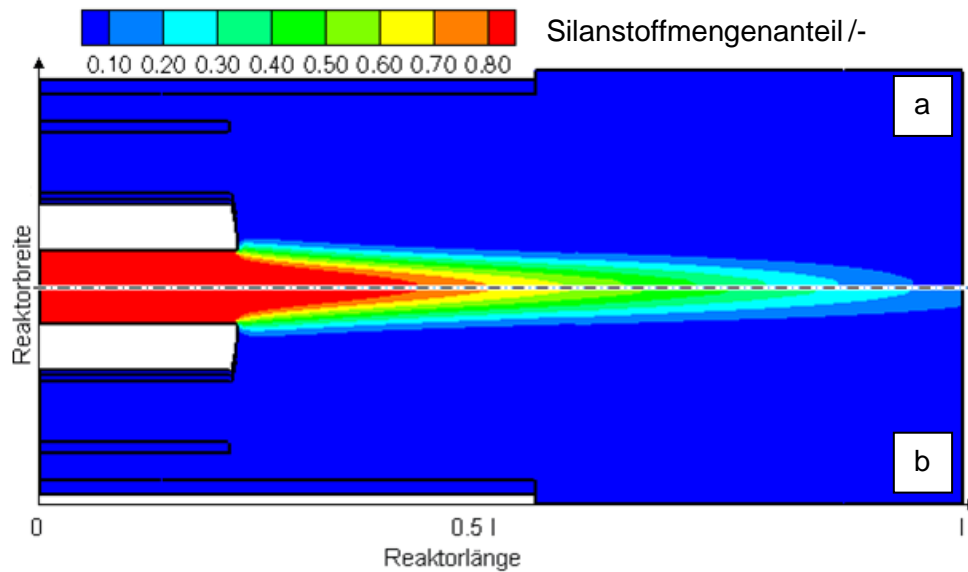


Abbildung 5.4: Vergleich der örtlichen Verteilungen des Silanstoffmengenanteils für unterschiedliche Temperaturen der Heizelemente. a) Über der Symmetrieachse $T = 1273\text{ K}$ und b) unter $T = 1173\text{ K}$. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

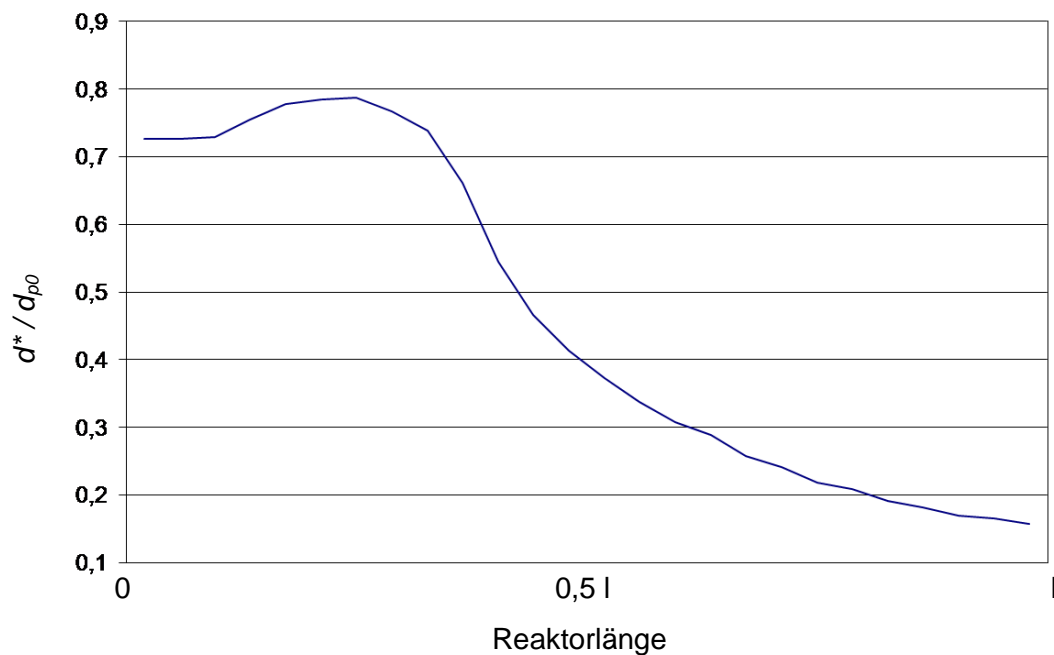


Abbildung 5.5: Verhältnis des, nach der Gleichung 5.1 berechneten Durchmessers des kritischen Keimes und des Monomerdurchmessers entlang der Reaktorachse. Temperatur der Heizelemente $T = 1173\text{ K}$. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Die Abscheidung von Siliziumnanopartikeln aus der Gasphase haben Zachariah und Carrier mit Hilfe der Molekular-dynamischen (MD) Simulationen untersucht [73]. Besonders die mit

Wärmefreisetzung verbundenen Partikelentstehungs- und Wachstumsprozesse können anhand dieser Simulationen gut erforscht werden. In ihren Untersuchungen haben sie gezeigt, dass die von der Temperatur und der Partikelgröße abhängigen Koaleszenzprozesse einen Einfluss auf die Wärmefreisetzung haben können. Mit Hilfe der MD Simulationen des Koaleszenzprozesses haben sie festgestellt, dass nach der Kollision die Bildung von neuen chemischen Bindungen zwischen den Teilchen folgt, wobei Wärme freigesetzt wird. Dies wiederum kann, unter bestimmten Bedingungen, zu einem Temperaturanstieg der Teilchen führen. Lehtinen und Zachariah [36, 37] haben die oben beschriebene Prozesse, bei denen Wärme freigesetzt wird, in den Ansatz von Koch und Friedlander (Gleichung 2.31) implementiert und somit einen Ansatz entwickelt, mit dem sich die Temperatur der Partikel abschätzen lässt. Die Wärmefreisetzung verursacht durch die Koaleszenz, kann besonders in der Reaktionszone, wo die meisten Partikel gebildet werden von Bedeutung sein. Hier wird durch die Koagulation und die Koaleszenz von vielen kleinen Partikeln die Temperatur beeinflusst, so dass gegebenenfalls zwischen der Temperatur der Partikel und der Gasphase unterschieden werden kann. Mit Hilfe des von Lehtinen und Zachariah [36, 37] entwickelten Ansatzes wurde hier der Unterschied zwischen der Temperatur der Partikel und der Gasphase untersucht. Die beiden Autoren haben festgestellt, und aus den hier durchgeführten Simulationen geht es auch hervor, dass zwischen der Partikel- und der Gasphasentemperatur erst dann differenziert werden kann, wenn bestimmte Bedingungen hinsichtlich der Prekursorkonzentration, der Strömung, der Partikelgröße und der Gasphasentemperatur, erfüllt sind [36, 37]. Hierbei handelt es sich also um ein Zusammenspiel von verschiedenen Größen, die abhängig von der jeweiligen Konstellation zu einer Zu- bzw. Abnahme der Partikeltemperatur führen können. Aufgrund der hohen Gasphasentemperaturen und langen Verweilzeiten der Partikel kann nur in der Nähe der Reaktionszone zwischen der Partikel- und der Gasphasentemperatur unterschieden werden [36, 37]. Die durch Koaleszenz freigesetzte Wärme führt zu einem leichten Anstieg der Partikeltemperatur in einem schmalen Bereich in der Nähe der Reaktionszone. Die heißen Reaktorwände sorgen neben den hohen Silanumsätzen auch für hohe Temperaturen in der Nähe der Reaktionszone. Als Folge dessen befindet sich die Reaktionszone in einem Temperaturbereich, der in der Literatur [36, 37] als „oberer Grenzbereich“ bezeichnet wird. In diesem Bereich ist der Unterschied zwischen der Partikel- und der Gasphasentemperatur klein und dementsprechend ist auch der Anstieg der Partikeltemperatur in der Nähe der Reaktionszone relativ gering. Der Anstieg ist nicht groß genug um das Strömungs-, Spezies- und Temperaturfeld zu beeinflussen.

5.2 Modellierung der Partikelphase mit dem monodispersen Modell

In den meisten Gasphasenreaktoren bestimmen besonders die Temperatur-, Geschwindigkeits- und Speziesfelder die Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse und damit die Partikeleigenschaften. Durch die Annahme einer monodispersen Verteilung der Partikel wird, wie im Kapitel 3.4 beschrieben, die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen auf lediglich drei reduziert, nämlich auf die Gleichungen für die Anzahl-, das Volumen und die Oberflächenkonzentration der Partikel. Die Abbildungen 4.1 und 4.4 zeigen schematisch den wandbeheizten Rohrreaktor, in dem Bildung und Wachstum von Siliziumpartikeln mit Hilfe des monodispersen Modells untersucht wurden. Da der Reaktor rotationssymmetrisch aufgebaut ist, genügt die Berechnung eines zweidimensionalen Segmentes. Das für diese Simulationen verwendete Gitter, sowie dessen Verfeinerung, wurden bereits im Kapitel 4.3 beschrieben.

Der Prekursor wird von oben, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, durch eine Düse mit einem Volumenstrom von 35 slm in den Reaktor geleitet. Die restlichen Volumenströme sind Wasserstoffvolumenströme und betragen 5 slm im Düsenquerschnitt D2, 15 slm in D3 sowie 70 slm in D4. Eine Abschätzung der Reynolds-Zahlen für unterschiedliche Querschnitte im Reaktor hat durchgehend auf einen laminaren Strömungszustand gedeutet und dementsprechend wurde die numerische Simulation unter Annahme eines laminaren Strömungsmodells durchgeführt. Einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung und das Wachstum der Siliziumpartikel haben die Temperatur und die Geschwindigkeit. Das berechnete Temperaturfeld ist in der Abbildung 5.2 dargestellt. Die simulierten Geschwindigkeitsfelder im Reaktor wurden bereits in den Kapiteln 4.4, 4.5 und 4.6 näher beschrieben. Die sich im Reaktor bildenden Wirbel verbessern den Wärmetransfer von den beheizten Reaktorwänden zur Reaktorachse und sorgen für eine Durchmischung von Partikeln mit unterschiedlicher Wachstumsgeschichte. Es ist wichtig, dass sich die Rückströmgebiete möglichst weit von den im Kapitel 4.6 beschriebenen kritischen Zonen im Reaktor befinden, da es sonst zu massiven Partikelablagerung und im schlimmsten Fall zum Ausfall des Reaktors kommt. Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Abbildung 5.3 deutlich zu erkennen. Die beheizten Reaktorwände sorgen für eine Aufheizung der Gase durch Konvektion und Wärmeleitung, wodurch eine hohe Temperatur auf der Reaktorachse erreicht wird. Kurz vor dem Austritt aus dem Reaktor ist bereits ein Großteil des Silans zu Silizium und Wasserstoff umgesetzt. Dieses Verhalten spiegelt sich, wie in Abbildung 5.4 dargestellt, auch in der Verteilung des Stoffmengenanteils des Silans wider. Durch die Zerfallsreaktion wird das Silan, abhängig vom Temperatur- und Geschwindigkeitsfeld, früher bzw. später abgebaut.

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

Oberhalb von etwa 400 bis 450 K setzt der thermisch initiierte Zerfall des Prekursors ein. Die Partikelphase wird durch die Anzahlkonzentration N , die Volumenkonzentration V und die Oberflächenkonzentration A der Agglomerate charakterisiert.

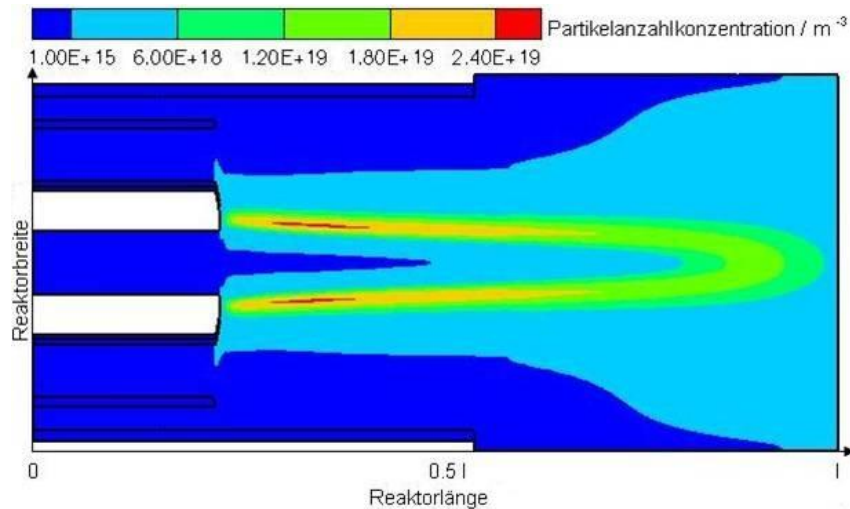


Abbildung 5.6: Berechnete Verteilung der Partikelanzahlkonzentration für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Abbildung 5.6 zeigt die berechnete Anzahlkonzentration der Partikel N im Reaktor. In dem länglich ausgedehnten Bereich der Reaktionszone, in dem die Partikel gebildet werden, ist die Konzentration hoch. Durch die hohe Partikelkonzentration kommt es zu Stößen zwischen den Partikeln. Nach dem Stoß bleiben die Partikel aneinander haften und formen ein neues Partikel, so dass ihre Anzahlkonzentration hauptsächlich aufgrund von Koagulation abnimmt. Infolgedessen nimmt die Anzahlkonzentration der Partikel in radialer Richtung, hin zu den Reaktorwänden, um einige Größenordnungen ab. Mit der abnehmenden Partikelkonzentration wird auch der Koagulationsprozess deutlich verlangsamt, wodurch die Anzahlkonzentration der Partikel in der Nähe der Wände relativ unverändert bleibt. Die Koagulationswahrscheinlichkeit der Partikel wird neben der Partikelanzahlkonzentration auch durch die Silankonzentration, die Volumenströme sowie durch die Reaktorgeometrie beeinflusst. Eine Erhöhung der Volumenströme oder eine Verkleinerung des Düsendurchmessers haben eine Erhöhung der Reynolds-Zahl zur Folge, da bei konstantem Volumenstrom die Reynolds-Zahl umgekehrt proportional zum Düsendurchmesser ist. Yoder und Silverman [72] haben den Einfluss der Strömung auf die Koagulation und die Deposition der Partikel in einem Rohr untersucht. Damit zwischen zwei Partikeln Koagulation stattfinden kann, müssen diese eine voneinander unterschiedliche Geschwindigkeit besitzen. Die Geschwindigkeit der Partikel ist unter anderem auch von der Art der Strömung abhängig. Die beiden Autoren haben herausgefunden, dass in einem dynamischen System im Vergleich zu einem statischen System mit

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

um Größenordnungen höheren Koagulationsgeschwindigkeiten zu rechnen ist und, dass mit größer werdender Reynolds- Zahl die Koagulationsgeschwindigkeit wächst.

Da sich das Aerosol in dem hier betrachteten Reaktor im Kontinuumsbereich befindet, wird der Kollisionskoeffizient β mit Hilfe der Gleichung 2.23 berechnet.

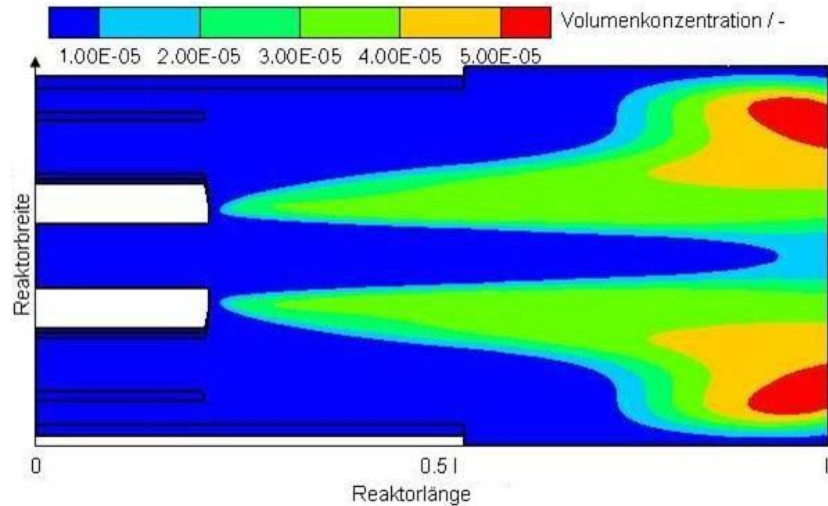


Abbildung 5.7: Berechnete Verteilung der Volumenkonzentration für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Die berechnete Verteilung der Volumenkonzentration der Partikel V im Reaktor ist in der Abbildung 5.7 dargestellt. Diese wird im Wesentlichen durch die Nukleation neuer Partikel und durch das Strömungsfeld im Reaktor verändert. Aufgrund von Konvektion und Diffusion werden die Partikel im Reaktor über den gesamten Querschnitt verteilt, was zu einer Reduktion der örtlichen Volumenkonzentration führt. Die größte Volumenkonzentration der Partikel ist aufgrund der hier neu gebildeten Partikel in der Reaktionszone zu erwarten. Die in der Abbildung 5.7 dargestellte Verteilung der Volumenkonzentration der Partikel erreicht nicht wie erwartet in der Reaktionszone das Maximum sondern erst in der unteren Hälfte des Reaktors. Abhängig von den Strömungsbedingungen im Reaktor werden die meisten Partikel aus dem Bereich der Reaktionszone herausgetragen. In diesem Bereich haben die Partikel aufgrund der kurzen Verweilzeit nicht genügend Zeit zu wachsen und folglich ist V im letzten Drittel des Reaktors hoch.

Abbildung 5.8 zeigt die berechnete Verteilung der Oberflächenkonzentration der Partikel A im Reaktor. Die Oberflächenkonzentration der Partikel wird im Wesentlichen durch die Koaleszenz bestimmt. In der Reaktionszone werden viele kleine Partikel gebildet, was eine hohe Oberflächenkonzentration in diesem Bereich zur Folge hat. Als Folge der hohen Konzentration fangen die Partikel an zu koagulieren. Mit dem Koagulations- setzt auch der Koaleszenzprozess ein. Da die Temperatur im Bereich der Reaktionszone zunimmt, verringert sich die charakteristische Sinterzeit, d.h. die Koaleszenz wird schneller und als Folge

dessen wird die Oberfläche der gebildeten Agglomerate reduziert. Mit der steigenden Temperatur in der Nähe der Reaktionszone, wird auch der Koaleszenzprozess beschleunigt. Außerhalb der Reaktionszone verlangsamt sich die Abnahme der Oberfläche, da durch die zunehmende Größe der Primärpartikel die charakteristische Sinterzeit größer wird.

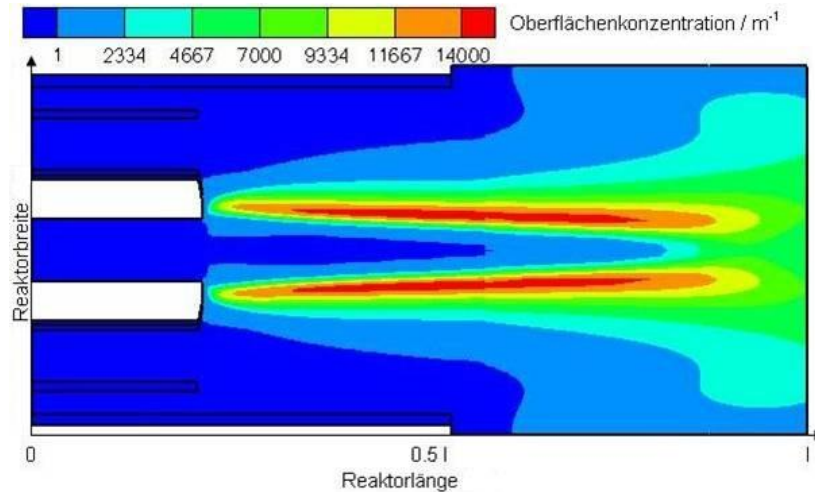


Abbildung 5.8: Berechnete Verteilung der Oberflächenkonzentration für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Der Einfluss der Koaleszenz auf die Entwicklung der Partikel ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Hier werden die berechneten Oberflächenkonzentrationen der Agglomerate A und die minimal möglichen Oberflächenkonzentrationen A_{min} entlang der Reaktorachse gegenübergestellt. In dem Bereich, in dem die Partikel gebildet werden, steigt die Oberflächenkonzentration stark an und A ist um einige Größenordnungen größer als A_{min} . Dies kann durch die hohe Partikelkonzentration und folglich hohen Koagulationsgeschwindigkeiten innerhalb der Reaktionszone erklärt werden. Außerhalb der Reaktionszone nimmt A_{min} aufgrund der Koagulation ab. Bedingt durch die hohen Temperaturen ist der Koaleszenzprozess sehr schnell und als Folge dessen wird A verringert. Aufgrund der Koagulation von neuen mit bereits koaleszierten Partikel nimmt die Größe der Partikel zu, wodurch die charakteristische Sinterzeit erhöht wird und die Abnahme der Oberfläche sich verlangsamt.

In den bisherigen Diskussionen wurden die Simulationsergebnisse bezüglich der im Reaktor gebildeten Agglomerate vorgestellt. Die Agglomerate werden anhand der Anzahl und der Größe der Primärpartikel, aus denen sie aufgebaut sind, charakterisiert. Die berechneten Verteilungen des Primärpartikeldurchmessers, des mittleren Partikeldurchmessers und der Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat sind in den Abbildungen 5.10, 5.11 und 5.12 dargestellt. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass bei höheren Temperaturen, der Koaleszenz- verglichen mit dem Koagulationsprozess sehr schnell ist, was die Bildung von kompakten, sphärischen Partikel zur Folge hat. Bei niedrigeren Temperaturen der koagulier-

renden Partikel wird die charakteristische Sinterzeit größer als die Zeit zwischen den einzelnen Stößen und es bilden sich weit verzweigte Agglomerate mit einer komplexen Morphologie. Die experimentell ermittelte Form von Agglomeraten die aus Primärpartikeln aufgebaut sind kann mit Hilfe der fraktalen Dimension D_f näherungsweise beschreiben werden.

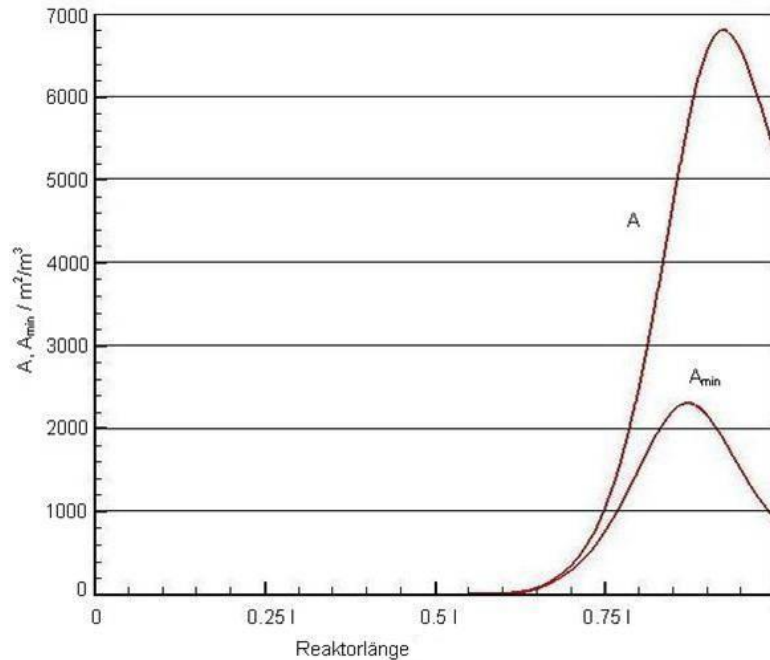


Abbildung 5.9: Vergleich der berechneten Oberflächenkonzentration der Agglomerate A und der minimal möglichen Oberflächenkonzentration A_{min} , entlang der Reaktorachse für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Die fraktalen Dimension D_f der Partikel berücksichtigt die Form und die Struktur der Partikel. In den hier verwendeten Modellen wurde die Partikelmorphologie nicht berechnet sondern mit Hilfe der fraktalen Dimension beschrieben. Die Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat wurde mit Hilfe der Gleichung 2.25 berechnet. Mit dieser Gleichung kann anhand der fraktalen Dimension D_f und dem Vorfaktor A ein Zusammenhang zwischen der Primärpartikelanzahl n_{pp} in einem Agglomerat und dem Verhältnis des Agglomerat- und Primärpartikeldurchmessers definiert werden.

Das fraktale Konzept ist nicht in der Lage alle Eigenschaften von Agglomeraten zu beschreiben und kann nur bei Agglomeraten, die aus vielen Primärpartikeln bestehen ($n_{pp} \gg 1$), angewendet werden. Die fraktale Dimension D_f und der Vorfaktor A stehen im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Partikelwachstumsprozess und sind von besonderer Bedeutung. Für vollständig koaleszierte Partikelagglomerate nimmt D_f einen Wert von 3 und für Partikelagglomerate, die eine kettenförmige Struktur aufweisen, einen Wert von 1,0 an [28]. In den hier durchgeführten Untersuchungen wurde angenommen, dass die fraktale Dimension $D_f = 3$ und der Vorfaktor $A = 1$ ist. Diese Annahme ergab für den hier untersuchten Para-

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

meterbereich eine gute Übereinstimmung von Messungen und Simulationen. Für die Berechnung des Kollisionsdurchmesser d_c wurde die von Kruis et al. vorgestellte Gleichung 5.2 benutzt [29].

$$(5.2) \quad d_c = \frac{6V}{A} \left(\frac{A^3}{36\pi V^2} \right)^{D_f} \quad (D_f = 3)$$

Der Primärpartikeldurchmesser wurde mit Hilfe der Gleichung 5.3 berechnet [15, 28].

$$(5.3) \quad d_{pp} = \frac{6V}{A}$$

Der mittlere Partikeldurchmesser ist ein volumengemittelter Durchmesser der wie folgt berechnet wurde [28].

$$(5.4) \quad d_p = \left(\frac{6V_\infty}{\pi N_\infty} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Sobald sich in der langgestreckten Reaktionszone in der Mitte des Reaktors die ersten Partikel gebildet haben, fangen diese an zu koagulieren und die Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat nimmt zu. Gleichzeitig setzt auch Koaleszenz ein, die für die Abnahme der Primärpartikelanzahl verantwortlich ist. Da hinter der langgestreckten Reaktionszone die Temperatur steigt, gewinnt die Koaleszenz immer mehr an Bedeutung, während sich die Koagulation verlangsamt. Als Folge dessen ist die maximale Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat in der Nähe der Reaktionszone zu finden.

Die Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat wird im Wesentlichen von der Wechselwirkung zwischen dem Koagulations- und dem Koaleszenzprozess beeinflusst. Beide Prozesse sind vor allem von der Prekursorkonzentration, der Temperatur und der Geschwindigkeit abhängig, wobei sich diese Größen im langgestreckten Bereich der Reaktionszone ändern. Die ortsabhängige Änderung der oben genannten Größen und damit auch der beiden Prozesse ist eine mögliche Erklärung für die auftretenden Diskontinuitäten in der berechneten Verteilung der Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat.

Im weiteren Verlauf des Reaktors bilden sich weitere Agglomerate die, begünstigt durch die hohe Temperatur, zu größeren Primärpartikeln verschmelzen. Aufgrund des Temperatur- und Geschwindigkeitsfeldes nimmt die Größe der Primärpartikel von der Reaktorachse zu den Wänden hin zu. Die größten Primärpartikeldurchmesser befinden sich in dem länglich ausgedehnten Bereich in der Nähe der Reaktorwände. In den Bereichen im Reaktor wo es zur Bildung der Rückströmgebiete kommt, werden aufgrund der längeren Verweilzeit und hohen Temperaturen größere Primärpartikel, bis zu 300 nm, gebildet.

Die räumliche Verteilung des mittleren Partikeldurchmessers ist der des Primärpartikeldurchmessers sehr ähnlich. Sobald die ersten Partikel entstanden sind, werden sie durch Koagulation und Koaleszenz verändert. Wie beim Primärpartikeldurchmesser befinden sich

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

auch hier die kleinsten Partikel in der Nähe der Reaktionszone. Strömungsbedingt kommt es in diesem Bereich zu einer Durchmischung von Partikeln mit unterschiedlicher Wachstums-geschichte, so dass der Partikeldurchmesser stromabwärts in radialer und axialer Richtung zunimmt. Die größten Partikeldurchmesser befinden sich in der Mitte des Reaktors (axial) und sind in der länglich ausgedehnten Zone in der Nähe der Reaktorwände verteilt. Hier ist strömungsbedingt die charakteristische Koaleszenzzeit größer als die charakteristische Koagulationszeit und es werden große Partikel, bis zu 450 nm, gebildet. Der mittlere Partikeldurchmesser erreicht am Reaktoraustritt einen Wert von 215 nm und ist größer als der mittlere Primärpartikeldurchmesser, der an derselben Stelle einen Wert von 150 nm hat.

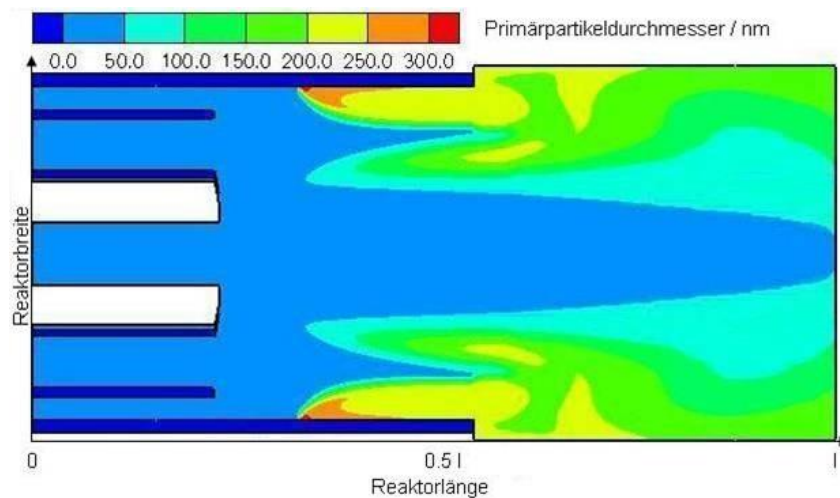


Abbildung 5.10: Berechnete Verteilung des Primärpartikeldurchmessers d_{pp} für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

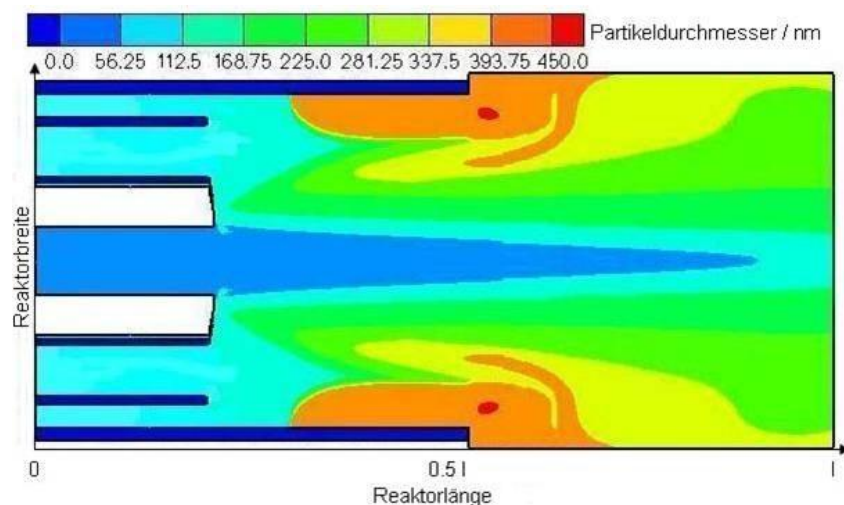


Abbildung 5.11: Berechnete Verteilung des Partikeldurchmessers d_p für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

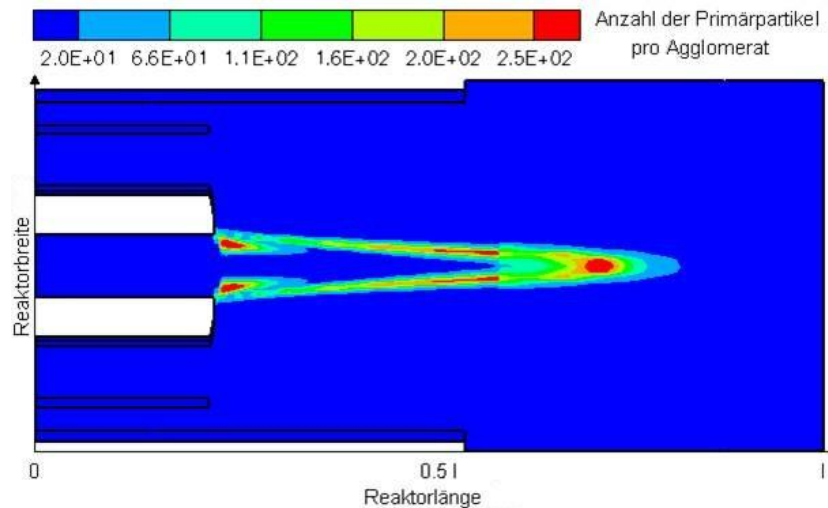


Abbildung 5.12: Berechnete Verteilung der Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat n_{pp} für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

5.3 Modellierungen der Partikelphase mit dem sektionalen Modell

Anders als beim monodispersen Modell unterteilen sektionale Modelle die Partikelgrößenverteilung in Größenklassen, sogenannte Sektionen. Für jede Sektion wird ein Mittelwert des betrachteten Merkmals gebildet, wodurch die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen im Vergleich zu dem diskreten Modell entsprechend reduziert wird. Die Zahl der zu lösenden Differentialgleichungen entspricht der Anzahl der Sektionen multipliziert mit der Anzahl der Eigenschaften. Würde man z.B. in einem Modell 100 Größenklassen betrachten wollen und dabei die Eigenschaften Volumen und Oberfläche transportieren, wären 200 partielle Differentialgleichungen notwendig. Die Anzahl der benötigten Sektionen bzw. Größenklassen wird durch die Größe der zu erwartenden Partikel oder Agglomerate bestimmt. Angenommen v_0 ist das Volumen eines Monomers, und bildet die erste Größenklasse, so ist das Volumen der nachfolgenden Klasse doppelt so groß. Für eine Folge von Größenklassen ergibt sich dann die Formel $v_i = 2^i v_0$. Mit dem Volumen v_i eines Partikels in der Klasse i und dem Volumen des Monomers v_0 . In dem hier vorliegenden Fall, in dem mit einem Partikeldurchmesser von bis zu 500 nm zu rechnen ist, wäre demnach die Zahl der benötigten Klassen ca. 43. Die Genauigkeit und der Rechenzeitbedarf der sektionalen Modelle hängen im Wesentlichen von der Anzahl der gewählten Sektionen ab. Aus der Literatur sind umfassende zweidimensionale sektionale Modelle, die das Wachstum von Partikeln durch Koagulation und Koaleszenz beschreiben, bekannt [69]. Der entscheidende Nachteil dieser zweidimensionalen Modelle ist die notwendige hohe Rechenleistung. Die Verbesserung eindimensionaler Modelle und deren Erweiterung um Differentialgleichungen für die Partikeloberfläche haben dazu geführt,

dass diese Modelle vermehrt aufgrund ihres geringeren Rechenleistungsbedarfs eingesetzt werden. Eindimensionale Modelle sind in der Lage die Entwicklung eines Partikelmerkmals mit der Zeit zu betrachten, jedoch geben sie keine Informationen über die räumliche Verteilung des betrachteten Merkmals.

Um zweidimensionale sektionale Modelle erfolgreich im technischen Maßstab anwenden zu können ist es notwendig ihre Rechenzeit zu reduzieren, ohne dabei die Genauigkeit der Rechnungen herabzusetzen.

Jeong und Choi [25] haben eine Oberflächen- fraktale Dimension zur Korrelation von Partikelvolumen und Partikeloberfläche in einem gegebenen Größenintervall verwendet und auf diese Weise das von Xiong und Pratsinis [69] entwickelte detaillierte zweidimensionale sektionale Modell auf zwei eindimensionale sektionale Gleichungen für Volumen und Oberfläche der Partikel reduziert. Mit diesem Ansatz ist es ihnen gelungen, die Rechenzeit um drei Größenordnungen zu reduzieren ohne die Genauigkeit ihrer Rechnungen deutlich herabzusetzen. Tsantilis und Pratsinis [56] haben für ihre Untersuchungen ein vereinfachtes zweidimensionales sektionales Modell verwendet. Sie haben angenommen, dass die Agglomerate innerhalb einer Volumensektion gleichgroße Primärpartikel aufweisen.

Wie die monodispersen wurden auch die zweidimensionalen sektionalen Modelle bereits in verschiedene Strömungslöser erfolgreich eingebunden. Der hier verwendete Strömungslöser Fluent ist in der Lage, die Differentialgleichungen, die die Partikelphase beschreiben, über die Programmierschnittstelle UDF (*user defined functions*) als skalare Transportgleichungen einzubinden, wobei die Anzahl der Gleichungen auf 50 begrenzt ist. Da die zur Verfügung stehende Anzahl der Gleichungen nicht ausreichend ist um das von Hounslow et al. [22] entwickelte und im Kapitel 3.2 beschriebene sektionale Modell anzuwenden, wurde das Modell modifiziert. Hier wird durch die Annahme einer monodispersen Verteilung der Partikeloberfläche die Anzahl der zu lösenden Gleichungen für diese Eigenschaft auf eine reduziert. Durch diese Annahme werden 49 Gleichungen, die das Partikelvolumen beschreiben und lediglich eine Gleichung, die die mittlere Partikeloberfläche beschreibt, gelöst. Das sich durch diese Annahme ergebende Gleichungssystem ist mit den Gleichungen 5.4 bis 5.7 definiert.

$$(5.4) \quad \nabla \cdot (u N_1) - \nabla \cdot (D_1 \nabla N_1) = R N_A - \beta_{1,1,g} N_1^2 N_{gas} - N_1 \sum_{j=2}^n \beta_{1,j} N_j$$

$$(5.5) \quad \nabla \cdot (u N_2) - \nabla \cdot (D_2 \nabla N_2) = \frac{1}{2} \beta_{1,1,g} N_1^2 N_{gas} - \frac{1}{2} \beta_{1,2} N_1 N_2 - N_2 \sum_{j=2}^n \beta_{2,j} N_j$$

$$(5.6) \quad \begin{aligned} \nabla \cdot (u N_i) - \nabla \cdot (D_i \nabla N_i) = & N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\ & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^n \beta_{i,j} N_j \end{aligned}$$

$$(5.7) \quad \frac{\partial A}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{w} A - D_{v_p} \nabla A) = J a_p^0 - \frac{1}{\tau} (A - A_{\min})_{Koaal}$$

Diese Annahme hat eine Herabsetzung der Rechenzeit aber leider auch der Genauigkeit des Modells zur Folge. Zusätzlich zum Volumen wird hier zwar die Partikeloberfläche als Partikeleigenschaft berücksichtigt jedoch nicht für jede Volumensektion einzeln berechnet. Die Partikeloberflächenkonzentration A_i der Sektion 1 bis n , sowie die Änderung der A_i durch Koaleszenz, die im von Hounslow et al. [22] entwickelten Modell mit den Gleichungen 3.8 bis 3.10 definiert sind, werden hier durch die Gleichung 5.7 ersetzt. Die vereinfachte Betrachtung der Oberflächenkonzentration macht es erforderlich, auch die Partikelwachstumsprozesse mit mittleren Werten des jeweiligen Partikelmerkmals zu betrachten. Besonders die Berechnung des mit der Partikeloberfläche verknüpften Koaleszenzprozesses ist von dieser vereinfachten Beschreibung der Oberflächenkonzentration betroffen. Generell werden die Fehler bei der Berechnung der Koaleszenz in der Vorhersage der Größe des Partikeldurchmessers widerspiegelt. Die einzige Möglichkeit, die durch die hier gemachten Annahmen entstandenen Fehler zu beurteilen und zu analysieren, ist den mittels des modifizierten sektionalen Modells ermittelten Partikeldurchmesser mit den gemessenen zu vergleichen. Hier werden die Simulationsergebnisse vorgestellt die anschließend im Kapitel 5.4 mit den Messungen verglichen werden.

Für die hier durchgeführten Simulationen wurde die im Kapitel 5.2 beschriebene Reaktorgeometrie sowie die Volumenströme in Düsen D1, D2, D3 und D4 verwendet. Die Simulation des Geschwindigkeitsfeldes wurde nach Abschätzung der Reynolds- Zahl, wie bereits bei der Modellierung der Partikelphase mit dem monodispersen Modell, mit Hilfe eines laminaren Strömungsmodells durchgeführt. Das berechnete Geschwindigkeitsfeld, wurde bereits in den Kapiteln 4.5 und 4.6 näher beschrieben. Der thermisch initiierte Zerfall des Silans wurde mit Hilfe der im Kapitel 5.1 beschriebenen Einschrittreaktion simuliert. In der Abbildung 5.2 ist das berechnete Temperaturfeld, das neben der Strömungsgeschwindigkeit einen erheblichen Einfluss auf die Bildung und das Wachstum der Siliziumpartikel hat, dargestellt. Auch hier wird angenommen, dass ein einzelnes Monomer bereits einen stabilen Keim darstellt. Größere Partikel werden durch Koagulation und Koaleszenz gebildet.

In der Abbildung 5.13 ist der mit Hilfe des modifizierten sektionalen Modells berechnete, mittlere volumengemittelte Partikeldurchmesser d_p dargestellt. Der Partikeldurchmesser wurde, nach der Gleichung 5.3, aus der Gesamtvolumen- und der Gesamtanzahlkonzentration der Partikel ermittelt [28]. Die für die Berechnung des d_p notwendigen Gesamtanzahl- (N_∞) und Gesamtvolumenkonzentrationen (V_∞) sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 dargestellt und werden im letzten Abschnitt des Kapitels erklärt.

Die Partikel bilden sich hauptsächlich in der langgestreckten Reaktionszone in der Mitte des Reaktors. In diesem Bereich sind auch die kleinsten Partikel zu finden. Die gebildeten Parti-

kel wachsen anschließend in Strömungsrichtung durch Koagulation und Koaleszenz. Hinter der Reaktionszone ist eine hohe Partikelkonzentration zu finden, die durch die Koagulationsprozesse verringert wird. In der oberen Hälfte des Reaktors wird aufgrund des sich bildenden Rückströmungsgebietes, wie es in der Abbildung 4.10 gezeigt ist, die Verweilzeit der Partikel erhöht. Da sich dieser Bereich in der Nähe der Reaktionszone befindet, sind sehr viele kleine Partikel vorhanden, deren Wachstum durch die hohe Temperatur in diesem Bereich begünstigt wird. Partikel halten sich aufgrund der Rückströmung in diesem Bereich und wachsen bis sie eine bestimmte Größe erreicht haben, ab der sie „zu schwer für die Rückströmung sind“. Dann setzen sie sich im ungünstigsten Fall an den Reaktorwänden ab oder sie werden von der Strömung in Richtung Austritt getragen. In diesem länglich ausgedehnten Bereich in der Nähe der heißen Reaktorwände kommt es zu einer starken Abnahme der Partikelkonzentration wodurch der Koagulationsprozess deutlich verlangsamt wird. Im Gegensatz zu dem Koagulations- wird der Koaleszenzprozess schneller und führt zu einer Zunahme des Partikeldurchmessers. In diesem Bereich werden Partikel mit einem Durchmesser der bis zu ca. 190 nm groß werden kann gebildet. Der Großteil der Partikel wird aber von der Strömung in die untere Hälfte des Reaktors getragen. In Wandnähe des unteren Reaktorbereiches ist die Temperatur groß genug, die Strömung nicht zu stark und die Verweilzeit der Partikel lang genug, so dass größere Partikel gebildet werden. Hier wird die Koaleszenz schneller, während sich die Koagulation verlangsamt und infolge dessen entstehen hier die größten Partikel mit bis zu 210 nm. Der mittlere Partikeldurchmesser erreicht am Reaktorausstritt einen Wert von 177 nm.

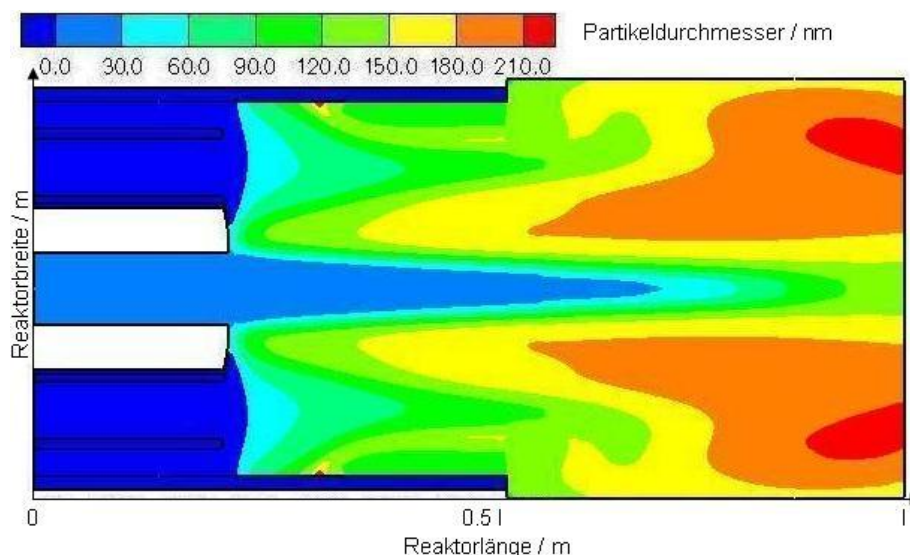


Abbildung 5.13 Berechnete Verteilung des mittleren Partikeldurchmessers d_p für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Die nach dem modifizierten sektionalen Modell berechnete geometrische Standardabweichung der Partikelgröße ist in Abbildung 5.14 dargestellt. In dem länglich ausgedehnten Bereich in der Mitte des Reaktors, in dem die meisten Partikel gebildet werden, ist die Partikelkonzentration hoch und die Koagulation schnell. In diesem Bereich nimmt die geometrische Standardabweichung aufgrund der schnellen Koagulation stark zu und erreicht ihr Maximalwert von 3.2. Nachdem die geometrische Standardabweichung den Maximalwert erreicht hat, nimmt sie in einem relativ schmalen Bereich auf die Werte die kleiner als 2.0 sind ab. Weiter außerhalb dieses Bereiches in Richtung der Reaktorwände nimmt die Partikelkonzentration und damit auch die Koagulation ab, so dass die geometrische Standardabweichung nahezu unverändert bleibt. In Abbildung 5.15 ist der Verlauf der geometrischen Standardabweichung entlang der Reaktorachse gezeigt. Im Bereich, in dem die Partikel gebildet werden, nimmt die geometrische Standardabweichung aufgrund der hohen Partikelkonzentration und dadurch resultierenden schnellen Koagulation stark zu. Hier wird auch der Maximalwert von 3.1 erreicht. Hinter der Reaktionszone ist die Koagulation langsamer, so dass ein schneller Abfall bis zu einem Wert von etwa 2.5 zu beobachten ist. In Partikelbildungsprozessen, die durch die Koagulation dominiert sind, strebt die Größenverteilung asymptotisch eine selbsterhaltende Verteilungsfunktion, welche sich dann mit der Zeit nicht mehr ändert. Vemury und Pratsinis [61] haben gezeigt, dass die auf dem Partikelvolumen basierende geometrische Standardabweichung der selbsterhaltende Partikelgrößenverteilung im Kontinuum größer als 1 sein sollte, was hier der Fall ist. Dieser Wert ist praktisch unabhängig von der fraktalen Dimension D_f [61]. Angefangen vom Volumen des Monomers mit ca. $2 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ steigt das mittlere Partikelvolumen entlang der Reaktorachse im gesamten Reaktor stetig an. Dabei ist der stärkste Anstieg in der Reaktionszone zu verzeichnen.

Aus der hier berechneten geometrischen Standardabweichung können mit Hilfe von den aus der Literatur stammenden Informationen nur die möglichen Erklärungen und Schlussfolgerungen genannt und analysiert werden. Da die geometrische Standardabweichung im Rahmen der hier durchgeführten Messungen nicht bestimmt wurde, können keine genaueren Aussagen über die Richtigkeit der hier berechneten σ gemacht werden.

In Abbildung 5.16 ist die, mit Hilfe des modifizierten sektionalen Modells ermittelte, Gesamtvolumenkonzentration V_∞ der Partikel dargestellt. V_∞ wird durch die Bildung neuer Partikel und durch das Strömungsfeld verändert. Die Partikel werden aufgrund von Konvektion und Diffusion im gesamten Reaktor verteilt, was zu einer örtlichen Abnahme der Volumenkonzentration führt. Die größten Gesamtvolumenkonzentrationen der Partikel sind in der Nähe der Reaktionszone, in der oberen Hälfte des Reaktors (im Bereich wo es zur Bildung der Rückströmgebiete kommt) und im unteren Drittel des Reaktors zu finden. In der Nähe der Reaktionszone nimmt V_∞ als Folge der hier neu gebildeten Partikel zu. Im Rückströmgebiet hingegen nimmt V_∞ in radialer Richtung, hin zu den Wänden, aufgrund der längeren Verweil-

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

zeit bei hohen Temperaturen ab. Die Partikel werden von der Strömung aus der Reaktionszone sowie aus dem Rückströmgebiet mitgerissen und in die untere Reaktorhälfte getragen. Bedingt durch das Strömungs- und Temperaturfeld befindet sich in diesem Bereich die größte Gesamtvolumenkonzentration der Partikel.

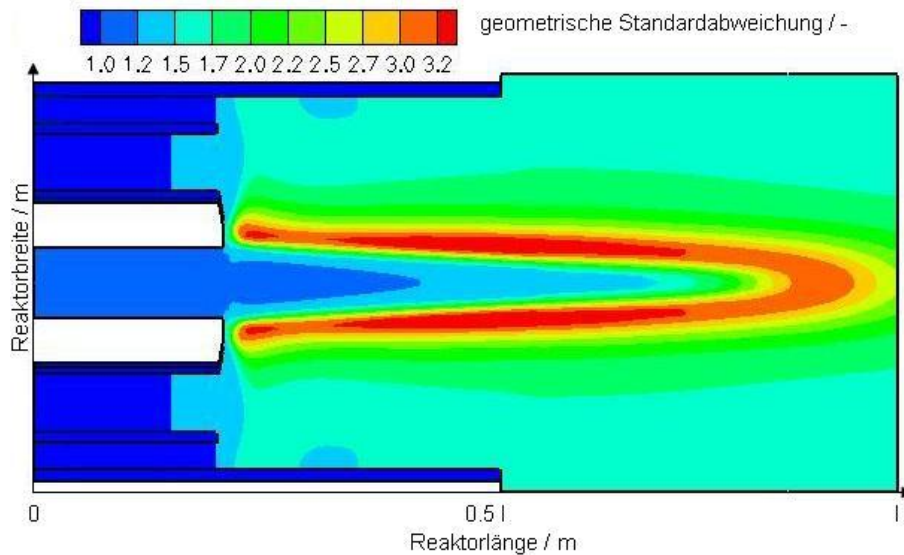


Abbildung 5.14: Berechnete geometrische Standardabweichung der Partikelgröße für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

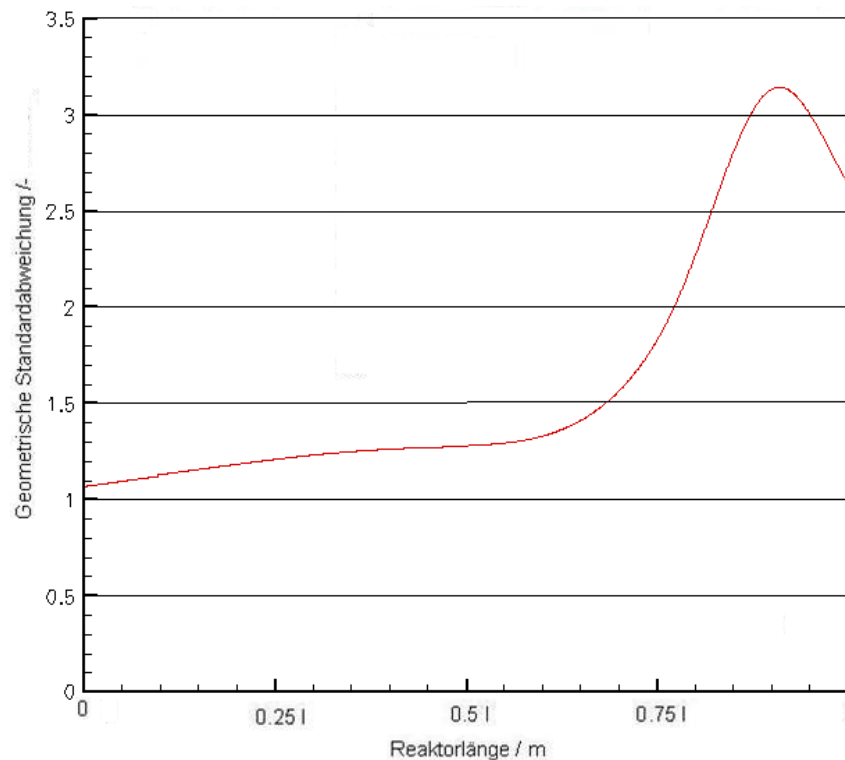


Abbildung 5.15: Berechnete geometrische Standardabweichung der Partikelgröße entlang der Reaktorachse für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

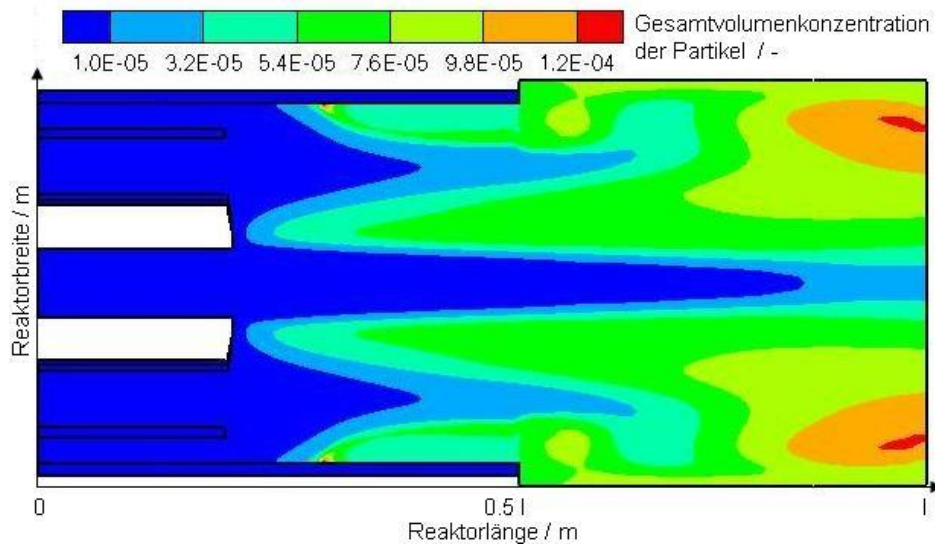


Abbildung 5.16: Berechnete Verteilung der Gesamtvolumenkonzentration der Partikel V_∞ für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

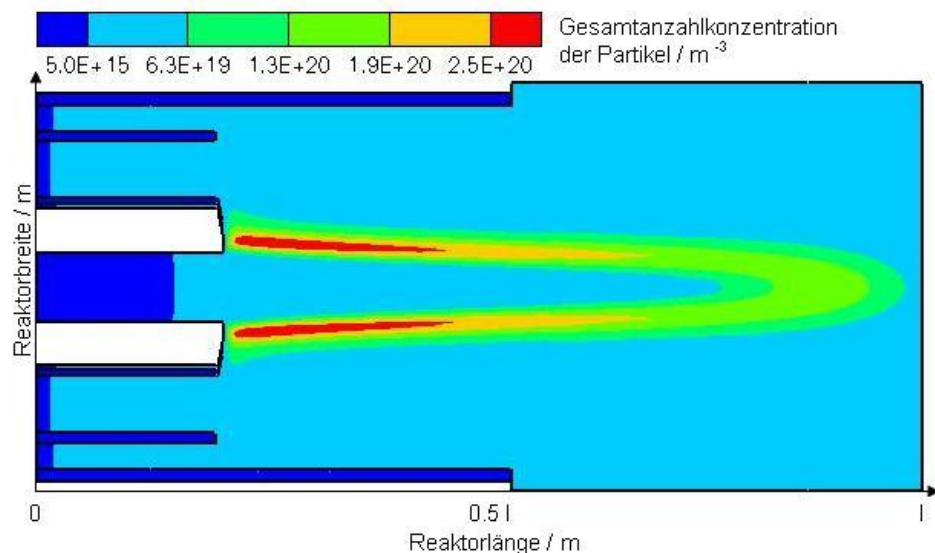


Abbildung 5.17: Berechnete Verteilung der Gesamtanzahlkonzentration der Partikel N_∞ für eine Temperatur der Heizelemente von 1373 K. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Abbildung 5.17 zeigt die mittels des modifizierten sektionalen Modells berechnete Gesamtanzahlkonzentration N_∞ der Partikel. Die Gesamtanzahlkonzentration findet ihr Maximum in der Nähe der Reaktionszone, weil dort die meisten Partikel gebildet werden. Als Folge der hohen Konzentration kommt es zu Stößen zwischen den Partikeln, die anschließend aneinander haften und neue Partikel formen, so dass N_∞ hauptsächlich aufgrund von Koagulation verringert wird. Mit der abnehmenden Partikelkonzentration wird auch der Koagulationsprozess verlangsamt, wodurch N_∞ in Strömungsrichtung, abnimmt. In radialer Richtung ist der

Koagulationsprozess so langsam, dass die Gesamtanzahlkonzentration der Partikel in der Nähe der Reaktorwände in etwa konstant bleibt.

5.4 Vergleich zwischen Messungen und Simulationsergebnissen

Die Implementierung des monodispersen und des modifizierten sektionalen Partikelmodells in den Strömungslöser Fluent erlaubt es, die räumliche Verteilung der Partikel zu studieren. Mit Hilfe der Simulationen kann auch die räumliche Verteilung von anderen Größen wie z.B. Druck, Temperatur oder Geschwindigkeit untersucht werden. Bei den numerischen Untersuchungen ist eine der Wirklichkeit entsprechende Simulation dieser Größen von besonderer Bedeutung, weil die Simulation von Partikelbildungs- und Wachstumsprozessen von ihnen abhängig ist. Des Weiteren können mit Hilfe der Simulationen Aussagen über mögliche Rückströmgebiete gemacht werden, aufgrund derer die Verweilzeit der Partikel in bestimmten Bereichen des Reaktors erhöht wird, was eine Zunahme des Partikeldurchmessers zur Folge haben kann. Diese Betrachtung der einzelnen Prozesse und Größen geht über die vorliegenden experimentellen Daten hinaus. Aus verfahrenstechnischen Gründen können nur bestimmte Größen und Partikelmerkmale an dem hier betrachteten Reaktor gemessen werden. Aus den experimentellen Untersuchungen sind die Eintrittsvolumenströme und die Temperatur der Heizelemente bekannt. Eine Aussage über die räumliche Verteilung der Geschwindigkeit oder der Temperatur kann nicht gemacht werden, weil diese nicht gemessen werden können. Die Prekursorkonzentration kann zwar am Ein- und Austritt des Reaktors gemessen werden, jedoch ist auch hier eine experimentelle Bestimmung der räumlichen Verteilung des Prekursors nicht möglich.

Um die simulierten Größen und Partikelmerkmale zu validieren, werden sie mit den am Reaktorausstritt gemessenen Größen und Partikelmerkmale verglichen. Da eine Messung der räumlichen Verteilungen nicht möglich ist, werden die simulierten Verteilungen an Hand der am Reaktorausstritt gemessenen Größen und Partikelmerkmale beurteilt.

Bei der Untersuchung der Zerfallskinetik vom Silan wurde zum Silanumsatz, der aus der simulierten Silankonzentrationsverteilung ermittelt wird, der gemessene Silanumsatz als Vergleichsgröße herangezogen. Auch hier wird eine Größe, die experimentell und numerisch bestimmt werden kann, als Vergleichsgröße herangezogen und zwar handelt es sich hierbei um den Primärpartikel- bzw. den Partikeldurchmesser. Die mit Hilfe der beiden Modelle ermittelten Primärpartikel- und Partikeldurchmesser am Reaktorausstritt werden mit den experimentell bestimmten verglichen.

Eine der wichtigsten Größen bei der Beschreibung von Gasphasenprozessen ist die Temperatur. Abgesehen von der Koagulation weisen alle anderen Partikelentstehungs- und Wachstumsprozesse ein exponentielles Temperaturverhalten auf. In der Abbildung 5.18 sind die mit

Hilfe des monodispersen Modells ermittelten Primärpartikeldurchmesser d_{pp} als Funktion der Temperatur der Heizelemente aufgetragen. Sie wurden nach der Gleichung 5.2 aus dem Agglomeratvolumen und der Agglomeratoberfläche berechnet. Die experimentellen und die Simulationsergebnisse zeigen einen deutlichen Anstieg des Primärpartikeldurchmessers mit der Temperatur. Bei einer Temperatur der Heizelemente von 1273 K ist der experimentell ermittelte d_{pp} 5 nm größer als der simulierte. Mit zunehmender Temperatur wird die Koagulation schneller, da die kinetische Energie der Moleküle zunimmt. Dies wird in der Theorie durch den von der Temperatur abhängigen Kollisionskoeffizient β dargestellt. Die gebildeten Agglomerate haben strömungsbedingt genug Zeit zu versintern, wodurch größere Primärpartikel entstehen. Der Unterschied zwischen den experimentell ermittelten und den simulierten Primärpartikeldurchmessern nimmt mit zunehmender Temperatur ab, so dass bei einer Temperatur der Heizelemente von 1373 K der experimentell ermittelte d_{pp} nur noch 3 nm größer ist als der Simulierte. Obwohl das monodisperse Modell relativ einfach ist, konnte der mit seiner Hilfe gefundene Trend experimentell bestätigt werden.

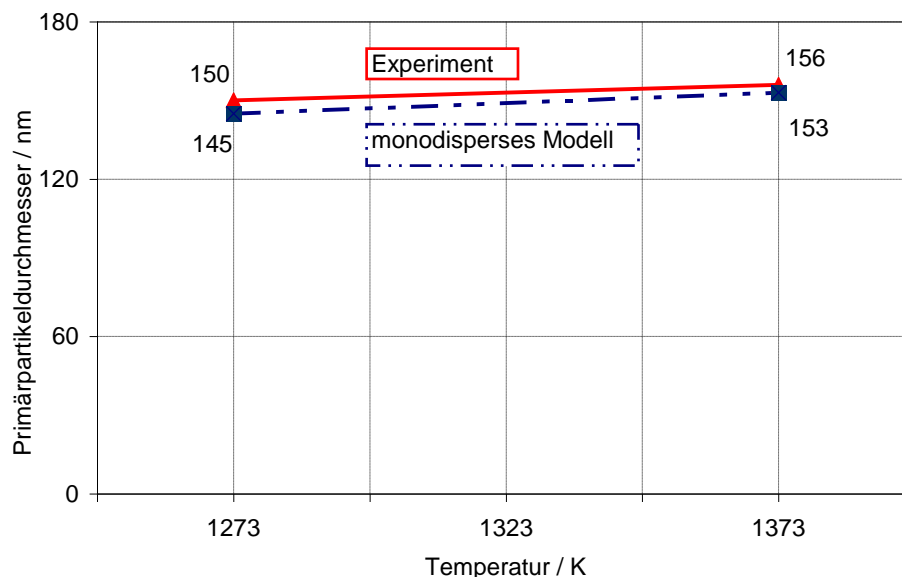


Abbildung 5.18: Primärpartikeldurchmesser als Funktion der Temperatur der Heizelemente. Vergleich des monodispersen Modells mit experimentellen Ergebnissen. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Abbildung 5.19 zeigt die mit Hilfe des monodispersen und des modifizierten sektionalen Modells ermittelten mittleren volumengewichteten Partikeldurchmesser d_p als Funktion der Temperatur der Heizelemente. Die Partikeldurchmesser wurden nach der Gleichung 5.3 aus der Gesamtvolumen- und der Gesamtanzahlkonzentration der Partikel berechnet. Sobald sich die ersten Partikel gebildet haben, fangen sie an zu koagulieren und die Anzahl der Primärpartikel pro Agglomerat nimmt abhängig vom Temperatur- und Strömungsfeld zu. Die Größe dieser Partikel hängt von der Wechselwirkung zwischen Kollision und Koaleszenz ab. Die

Koaleszenz ist stark temperaturabhängig und letztlich für die Reduktion der Primärpartikelanzahl verantwortlich. Bei den experimentellen und den Simulationsergebnissen ist ein deutlicher Anstieg des Partikeldurchmessers mit der Temperatur der Heizelemente zu erkennen. Bei einer Temperatur der Heizelemente von 1273 K, hat der experimentell ermittelte d_p einen Wert von 190 nm und ist 5 nm größer als der mit Hilfe des monodispersen Modells simulierte d_p . Bei derselben Temperatur ist der mit Hilfe des modifizierten sektionalen Modells simulierte d_p 47 nm kleiner als der experimentell Ermittelte. Der experimentell ermittelte Partikeldurchmesser nimmt wie erwartet mit der Temperatur zu und hat bei einer Temperatur der Heizelemente von 1373 K den Wert von 220 nm. Das monodisperse Modell berechnet auch bei dieser Temperatur einen, im Vergleich mit dem experimentellen Ergebnis, 5 nm kleineren d_p . Bei derselben Temperatur hat sich die Abweichung des mittels des modifizierten sektionalen Modells simulierten d_p , gegenüber dem experimentell Ermittelten auf 43 nm verkleinert. Beide Modelle geben den temperaturabhängigen Wachstumstrend des Partikeldurchmessers wieder, wobei das monodisperse Modell im Vergleich zu dem modifizierten sektionalen Modell deutlich näher an den experimentellen Ergebnissen ist.

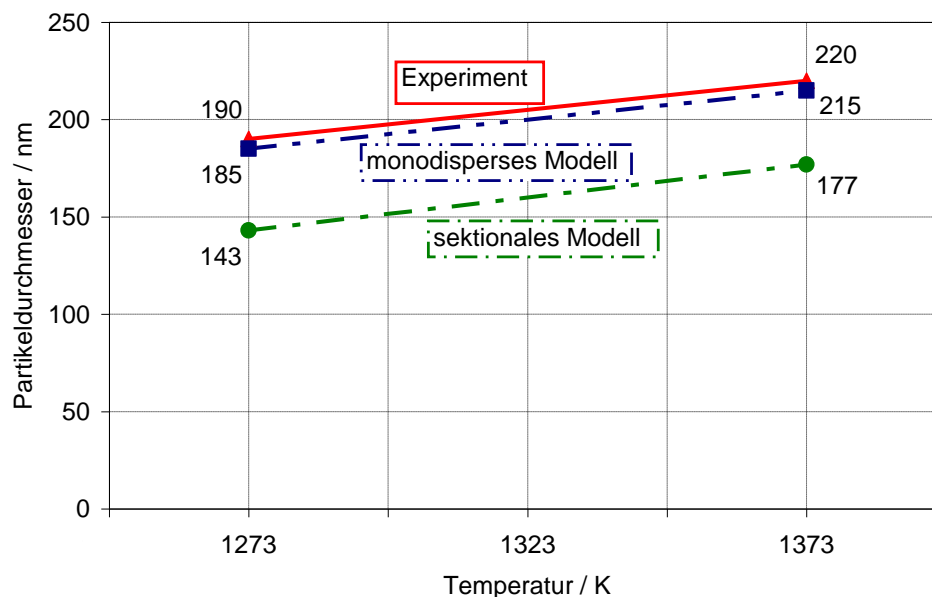


Abbildung 5.19: Partikeldurchmesser als Funktion der Temperatur der Heizelemente. Vergleich des monodispersen und des modifizierten sektionalen Modells mit experimentellen Ergebnissen. Die Volumenströme waren: D1 35 slm Silan, D2 5 slm, D3 15 slm und D4 70 slm Wasserstoff.

Da der mittels des monodispersen Modells berechnete gut mit dem gemessenen Partikeldurchmesser übereinstimmt, wird davon ausgegangen, dass die berechnete Verteilung des Partikeldurchmessers mit der Verteilung des Partikeldurchmessers in der Wirklichkeit übereinstimmt. Mit Hilfe eines Vergleiches zwischen den mittels des monodispersen und den mit-

tels des modifizierten sektionalen Modells berechneten Verteilungen des Partikeldurchmessers kann auf die möglichen Fehlerquellen des modifizierten sektionalen Modells hingewiesen werden. Auf den Abbildungen 5.11 bzw. 5.13 sind die mittels des monodispersen bzw. die mittels des modifizierten sektionalen Modells berechneten Verteilungen des Partikeldurchmessers dargestellt, die im Folgendem miteinander verglichen werden. In beiden Fällen werden die Partikel in der langgestreckten Reaktionszone in der Mitte des Reaktors gebildet. Hinter der Reaktionszone ist bei beiden Modellen eine hohe Partikelkonzentration zu finden, die durch Koagulation verringert wird. Da beide Modelle in diesem Bereich in etwa den gleichen Partikeldurchmesser vorhersagen, der hauptsächlich durch Koagulation verändert wird, kann das als ein Hinweis für die richtige Berechnung der Koagulation beim modifizierten sektionalen Modell in diesem Bereich gedeutet werden. In beiden Fällen werden in der oberen Hälfte des Reaktors größere Partikel gebildet. Die Modelle unterscheiden sich jedoch in der Vorhersage der Größe und der Position des größten Partikeldurchmessers. In dem länglich ausgedehnten Bereich in der Nähe der heißen Reaktorwände kommt es zu einer starken Abnahme der Partikelkonzentration, wodurch die Koagulation deutlich verlangsamt wird. Im Gegensatz zu der Koagulation wird die Koaleszenz schneller und führt zu einer Zunahme des Partikeldurchmessers. Der Größte mittels des monodispersen Modells berechnete Partikeldurchmesser ist in diesem Bereich zu finden. Im Gegensatz zu dem monodispersen befindet sich der größte mittels des modifizierten sektionalen Modells berechnete Partikeldurchmesser im unteren Bereich des Reaktors.

Aus dem Vergleich der mittels der beiden Modelle berechneten Größe und der Position des größten Partikeldurchmessers kann auch die Beschreibung der Koagulation bzw. der Koaleszenz beurteilt werden. Je mehr man sich von der Reaktionszone zu den heißen Reaktorwänden bewegt desto langsamer ist die Koagulation. Beide Modelle sind in der Lage diesen Trend wiederzugeben. In der Nähe der heißen Reaktorwände wird strömungsbedingt die Verweilzeit der Partikel erhöht, die Koagulation verlangsamt, so dass die Partikel hauptsächlich durch Koaleszenz verändert werden. Das monodisperse Modell sagt die Bildung der größten Partikeldurchmesser in diesem Bereich vorher. Diesen mit Hilfe des monodispersen Modells ermittelten Trend ist das modifizierte sektionale Modell nicht in der Lage wiederzugeben. In radialer Richtung von der Reaktionszone zu den Reaktorwänden, nimmt die Temperatur stetig zu. Da die Koaleszenz stark temperaturabhängig ist, wird auch die Abweichung zwischen den beiden Modellen mit zunehmender Temperatur größer. Aus der Position des größten Partikeldurchmessers beim monodispersen Modell geht hervor, dass die Koaleszenz wie erwartet im heißen Bereich des Reaktors am schnellsten ist. Beim modifizierten sektionalen Modell befinden sich hingegen die größten Partikeldurchmesser im unteren Bereich des Reaktors. Hier ist die Temperatur nicht so hoch wie im heißen Bereich und auch die Verweilzeit der Partikel ist kürzer. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung findet

sich in der vereinfachten Beschreibung der Partikeloberfläche, die mit der Koaleszenz verknüpft ist. Im Vergleich zu dem monodispersen Modell setzt beim modifizierten sektionalen Modell die Koaleszenz später ein und als Folge dessen werden größere Partikel erst in der unteren Hälfte des Reaktors gebildet.

Weder das monodisperse noch das modifizierte sektionale Modell sind in der Lage, die experimentellen Ergebnisse im wandbeheizten Rohrreaktor vollständig wiederzugeben. Im Falle des einfachen, monodispersen Partikelmodells liegen die ermittelten und in den Abbildungen 5.18 und 5.19 dargestellten Primärpartikel- und Partikeldurchmesser sehr nah an den experimentellen Ergebnissen. Die Abweichungen der simulierten von den experimentell ermittelten Primärpartikel- und Partikeldurchmessern liegen hier bei allen Simulationen unter 4%. Im Gegensatz zum monodispersen Modell zeigen die mit Hilfe des modifizierten sektionalen Modells ermittelten Partikeldurchmesser hingegen eine deutliche Abweichung von den experimentellen Ergebnissen. Die Abweichung der simulierten von den experimentell ermittelten Partikeldurchmessern liegt hier im besten Fall bei 20%.

Diese Abweichungen werfen die Frage auf, wie genau die verwendeten Modelle und wie berechtigt die getroffenen Annahmen sind. Um diese Frage zu beantworten, werden die hier verwendeten Modellannahmen im Folgenden kritisch hinterfragt.

5.4.1 Überprüfung der Modellannahmen

Zum Silanzerfall sind in der Literatur mehrere experimentelle und numerische Arbeiten veröffentlicht worden in denen Informationen über verschiedene Reaktionswege der Silanpyrolyse zu finden sind. Die meisten Untersuchungen wurden entweder an stark verdünnten oder an statischen Silansystemen durchgeführt. Die Zerfallskinetik, die an solchen Systemen ermittelt wurde, kann leider in einem dynamischen, nicht verdünnten System wie dem hier betrachteten, nicht eingesetzt werden. Um erfolgreich die Zerfallskinetik numerisch untersuchen zu können, ist die Kenntnis der einzelnen Reaktionen aus denen die Zerfallsmechanismen aufgebaut sind notwendig. Die Zerfallsmechanismen werden mit Hilfe eines Vergleiches zwischen den gemessenen und den simulierten Größen validiert. Der Detaillierungsgrad der Zerfallsmechanismen hängt unter anderem auch von den Größen die gemessen werden können ab. Aus verfahrenstechnischen Gründen können in dem hier betrachteten Reaktor keine räumlichen Verteilungen von den einzelnen Spezies oder von anderen Größen gemessen werden. Die einzige Größe die hier als Vergleichsgröße herangezogen werden kann und an Hand derer die hier untersuchten Zerfallsmechanismen beurteilt werden können ist der am Reaktorausstritt gemessene Silanumsatz. Wenn die simulierten mit den gemessenen Silanumsätzen gut übereinstimmen, wird hier angenommen, dass die simulierte räumliche Verteilung der einzelnen Größen auch mit der in der Realität übereinstimmt. Da der Silanumsatz die einzige gemessene Größe ist, an Hand derer der Zerfallsmechanismus vali-

diert werden kann, muss man sich hier mit einem einfachen Mechanismus zufrieden geben. Um in der Zukunft erfolgreich unverdünnte dynamische Silansysteme numerisch untersuchen zu können sind im ersten Schritt die Messungen von weiteren Spezies wie z.B. Disilan, Trisilan etc. notwendig. Im zweiten Schritt sollte dann die Entwicklung eines detaillierteren Mechanismus erfolgen, der an Hand der gemessenen Größen verifiziert werden kann. Des Weiteren sind experimentelle Messungen der räumlichen Verteilungen von den einzelnen Spezies notwendig, mit deren Hilfe die simulierten Verteilungen validiert werden können.

Koagulation und Koaleszenz sind die zwei wichtigsten Partikelwachstumsprozesse, deren Beschreibung durch die numerischen Modelle aufgrund der vielen Partikeleigenschaften, die berücksichtigt werden müssen, besonders schwierig ist.

Die experimentell ermittelte Form von Agglomeraten, die aus Primärpartikeln aufgebaut sind, kann mit Hilfe der fraktalen Dimension D_f näherungsweise beschreiben werden. Die fraktale Dimension D_f der Partikel berücksichtigt die Form und die Struktur der Partikel. Mit Hilfe der fraktalen Dimension D_f und dem Vorfaktor A lässt sich, nach Gleichung 2.25, ein Zusammenhang zwischen der Primärpartikelanzahl n_{pp} in einem Agglomerat und dem Verhältnis des Agglomerat- (v_p) und Primärpartikelvolumens (v_{pp}) herleiten. Die fraktale Dimension D_f und der Vorfaktor A stehen im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Partikelwachstumsprozess und sind von besonderer Bedeutung. Für vollständig koaleszierte Partikelagglomerate nimmt D_f einen Wert von 3 und für Partikelagglomerate, die eine kettenförmige Struktur aufweisen, einen Wert von 1,0 an [28]. Peukert et al. [15] haben die Wechselwirkung von Koagulation und Koaleszenz untersucht und festgestellt, dass die fraktale Dimension und damit auch die Morphologie der Partikel sich dann umwandelt, wenn die charakteristische Koagulationszeit von der gleichen Größenordnung ist wie die charakteristische Koaleszenzzeit. Diese Änderung der Morphologie hat auch einen Einfluss auf die Agglomerat- und Primärpartikelgröße. So unterscheiden sich die Simulationsergebnisse mit einer konstanten fraktalen Dimension von denen mit einer variablen [10]. Das hier verwendete Modell zur Beschreibung der fraktalen Struktur geht von einigen Annahmen aus, die nur eine Näherung der Realität darstellen. Hier wird z.B. eine konstante fraktale Dimension $D_f = 3$ und $A = 1$ angenommen. Das monodisperse Modell geht von gleichgroßen Primärpartikeln in einem Agglomerat aus. Im sektionalen Modell wird nur die mittlere Oberfläche für alle Sektionen berechnet. Das Skalengesetz nach der Gleichung 2.25 ist eigentlich nur in einem bestimmten Größenverhältnis anwendbar. Sobald die Agglomerate von derselben Größenordnung wie die Primärpartikel sind, handelt es sich nicht mehr um echte fraktale Gebilde [34]. Im Fall dass die Agglomerate aus nur wenigen Primärpartikel bestehen kommt es zu Abweichungen bei der Berechnung der Koagulation [10, 28]. Damit ist das fraktale Konzept zur Modellierung der Partikelmorphologie nur bedingt geeignet. Die Koagulation beschreibt das Partikelwachstum durch Kollision von Partikeln und führt zu größeren Agglomeraten, die durch anschließende Koaleszenz

verändert werden. Die Koaleszenz von zwei Primärpartikeln kann in drei Phasen unterteilt werden [1]. In der ersten Phase bildet sich ein „hantelförmiges“ Agglomerat. In der zweiten Phase formt sich aus der „Hantel“ ein Ellipsoid und in der dritten Phase koalesziert das Agglomerat zu einer Kugel. Die drei hier beschriebenen Phasen unterscheiden sich nicht nur durch die Geometrie, sondern auch durch die Relaxationskonstanten und den Wärmetransport [39]. Die Koaleszenz von mehr als zwei Primärpartikeln beinhaltet auch die Phase der Umstrukturierung [15, 28], die hier nicht berücksichtigt wird. Der komplexe Koaleszenzprozess wurde hier mit Hilfe der Gleichung 2.31 modelliert. Dieser Ansatz zur Beschreibung der Koaleszenz ist in verschiedenen Aerosolmodellen implementiert worden. In einer Reihe von Untersuchungen wurde dieser Ansatz mit molekular-dynamischen und kinetischen Monte-Carlo-Simulationen untersucht [63]. Zachariah et al. haben für flüssige und feste Silizium-Nanopartikel eine gute Übereinstimmung mit diesem Ansatz gefunden [73]. Auch für unterschiedlich große Primärpartikel wurde die Gültigkeit dieser Gleichung bestätigt [69]. Westerhoff et al. [63] haben den Einfluss der Agglomeratgröße auf die Koaleszenz untersucht. Sie haben ein Agglomerat aus 12 Primärpartikeln untersucht und Unterschiede zum hier beschriebenen Ansatz festgestellt. Aufgrund dieser Untersuchung kann nicht auf eine Allgemeingültigkeit dieses Ansatzes geschlossen werden. Die besten Ergebnisse werden mit diesem Ansatz im Falle der Koaleszenz von zwei runden Primärpartikeln bei hohen Temperaturen erzielt.

Eine der wichtigsten Größen bei der Beschreibung von Gasphasenprozessen ist die Temperatur. Angefangen mit dem thermischen Zerfall von Silan bis hin zu der Partikelmorphologie sind alle Partikelentstehungs- und wachstumsprozesse von der Temperatur abhängig. Hier stellt sich die Frage, in wie weit die simulierte Temperaturverteilung mit der in der Realität übereinstimmt. Aus verfahrenstechnischen Gründen kann in dem hier betrachteten Reaktor die Temperatur nur mit Hilfe von Thermoelementen gemessen werden. Es ist auch bekannt, dass die gemessenen Temperaturwerte mit großen Fehlern behaftet sind, da die Thermoelemente durch Pulver bedeckt werden. Die starke Variation der Partikelmenge beeinflusst auch die Strahlungseigenschaften des Gasgemisches. Bei den geringeren Silankonzentrationen wird weniger Strahlung von der Partikelphase absorbiert als bei den hohen Silankonzentrationen, was zu einer lokalen Absenkung der Temperatur und somit zu einer Verminderung des Gesamtumsatzes führen kann. Trotz Vernachlässigung der Strahlungseigenschaften der Partikelphase stimmen die simulierten Silanumsätze mit den gemessenen gut überein. Diese Übereinstimmung kann auch die Folge der vereinfachten Betrachtung der Reaktionskinetik sein. Um die simulierten Temperaturverteilungen und damit auch die angenommenen Wärmeübertragungswege validieren zu können, sollten in der Zukunft Messmethoden zur Bestimmung der Temperatur eingesetzt werden die weniger mit Fehlern behaftet sind. Des Weiteren ist im Rahmen der Entwicklung eines detaillierteren Mechanismus für die

Beschreibung des Silanzerfalls bei hohen Konzentrationen auch die Bestimmung von den bis jetzt nicht bekannten Strahlungseigenschaften der Partikelphase im Reaktor erforderlich.

Eine weitere mögliche Schwachstelle von diesem Ansatz ist die Berechnung der charakteristischen Koaleszenzzeit. Die charakteristische Koaleszenzzeit ist unter anderem eine Funktion des Primärpartikeldurchmessers, der Aktivierungsenergie des Sinterprozesses und der *Bulk-Stoffdaten*. Mit abnehmender Aktivierungsenergie des Sinterprozesses werden die Primärpartikel deutlich größer [28]. Unterhalb eines Durchmessers von 10 nm führt die Verwendung von *Bulk-Stoffdaten* allgemein zu großen Fehlern bei der Berechnung der Koaleszenz. Die größte mögliche Fehlerquelle ist im Falle des modifizierten sektionalen Modells die stark vereinfachte Beschreibung der Partikeloberfläche. Durch die Annahme einer monodispersen Verteilung der Partikeloberfläche wird die Anzahl der zu lösenden Gleichungen für diese Eigenschaft auf eine reduziert. Als Folge dessen werden 49 Gleichungen, die das Partikelvolumen beschreiben und lediglich eine Gleichung, die die mittlere Partikeloberfläche beschreibt, gelöst. Diese Annahme macht es erforderlich die Partikelwachstumsprozesse mit mittleren Werten des jeweiligen Partikelmerkmals zu betrachten. Besonders die Beschreibung der mit der Partikeloberfläche verknüpften Koaleszenz ist von dieser Vereinfachung betroffen. Mit Hilfe eines Vergleiches zwischen den mittels des monodispersen und den mittels des modifizierten sektionalen Modells berechneten Verteilungen des Partikeldurchmessers wurde die vereinfachte Beschreibung der Partikeloberfläche als mögliche Fehlerquelle identifiziert. Nach dem Vergleich des mit Hilfe des modifizierten sektionalen Modells ermittelten mit dem experimentell ermittelten Partikeldurchmesser ist es unwahrscheinlich, dass die hier berechnete Verteilung des Partikeldurchmessers der Realität entspricht. Um genauere Aussagen über die Fehler bei beiden Modellen machen zu können ist eine Messung der räumlichen Verteilung des Primärpartikel- bzw. des Partikeldurchmessers notwendig. Die Tatsache, dass der berechnete mit dem gemessenen Partikeldurchmesser am Reaktorausstritt gut übereinstimmen, muss nicht bedeuten, dass die berechnete Verteilung des Partikeldurchmessers mit der Verteilung des Partikeldurchmessers in der Wirklichkeit übereinstimmt. Nur mit Hilfe der gemessenen räumlichen Verteilung können die simulierten Verteilungen des Primärpartikel- bzw. des Partikeldurchmessers validiert werden.

Um in der Zukunft effizientere Modelle entwickeln zu können, sollten die numerischen und die experimentellen Untersuchungen als eine Einheit betrachtet werden. Viele Effekte, die im Experiment auftreten, lassen sich durch numerische Berechnungen reproduzieren und dadurch besser analysieren. Infolgedessen können bestimmte Fragen, die in den experimentellen Untersuchungen offen bleiben, mit Hilfe der Simulation beantwortet werden. Die numerisch ermittelten räumlichen Verteilungen von den einzelnen Größen können nur mit Hilfe von den entsprechenden gemessenen räumlichen Verteilungen validiert werden, was die Entwicklung geeigneter Messmethoden voraussetzt. So lange das nicht der Fall ist kön-

5 Synthese von Siliziumnanopartikeln

nen bei der Analyse der numerisch ermittelten räumlichen Verteilungen von den einzelnen Größen nur die möglichen Gründe für die erfolgreiche bzw. nicht erfolgreiche Simulation der betrachteten Größen genannt werde.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reaktor wurde zur Herstellung von hochreinem Silizium aus Monosilan verwendet. Eine besondere Eigenschaft des Prozesses ist, dass die Größe der produzierten Silizium-Partikel im oberen Nanometerbereich liegt. Daher war es entscheidend für die Untersuchung des Prozesses, die gesamte Geschichte der Partikel, vom Prekursorzerfall bis zur Entstehung von Agglomeraten, zu modellieren. Die Untersuchung des wandbeheizten Rohrreaktors kann in drei Abschnitte unterteilt werden: Untersuchung der Strömungsbedingungen, Entwicklung eines Zerfallsmechanismus für Silan und schließlich die Beschreibung der Evolution des Partikelkollektivs. Die drei Schritte sind eng gekoppelt, da ihre Durchführung letztlich auf die numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen hinausläuft. Insbesondere der letzte Schritt, die Modellierung der Aerosoldynamik, verlangt aufwändige numerische Berechnungen. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Beschreibung der Aerosoldynamik ein monodisperses und ein modifiziertes, sektionales Modell verwendet.

Die numerische Modellierung der reaktiven Strömung im Rohrreaktor wurde mit dem kommerziellen CFD-Programm Fluent durchgeführt und lieferte Aussagen über das Strömungsfeld, den Druck, die Temperatur, die Spezieskonzentration und die Geschwindigkeit an jedem beliebigen Ort im Reaktor. Als Untersuchungsparameter wurden unter anderem die Volumenströme, die Materialeigenschaften der Schleiergase und der Temperaturverlauf identifiziert. Dabei führte nur die innere Düse den Prekursor, während alle anderen inerte Gase oder Wasserstoff führten. Als Schleiergase wurden Wasserstoff und Helium wegen ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit gewählt, und beide führten zu hohen Silanumsätzen. Aus wirtschaftlichen Gründen und weil es ohnehin im Prozess vorkommt, wurde Wasserstoff als Schleiergas dem Helium bevorzugt. Alle Simulationen der reaktiven Reaktorströmung wurden, nach einer Abschätzung der Ähnlichkeitsparameter, unter der Annahme einer stationären, laminaren Strömung kleiner Mach-Zahl durchgeführt. Die senkrechte Einbaulage und die Bauweise des Reaktors erlaubten zudem die Annahme einer rotationssymmetrischen Geometrie.

Bei der Erzeugung von Partikeln über Gasphasenreaktionen ist der eigentlichen Partikelentstehung immer ein Reaktions- und Transportprozess von Gasphasenspezies vorausgesetzt. Die Kenntnis der einzelnen Reaktionen sowie der Einfluss äußerer Parameter, wie Gaszusammensetzung, Volumenströme und Temperatur, auf die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind unerlässlich. Eine numerische Behandlung dieses Prozesses erfordert daher eine gekoppelte Behandlung von Strömungsprozessen und Reaktionen. Für die Beschreibung des Silanzerfalls wurden in dieser Arbeit zwei Mechanismen untersucht: ein Einschritt- und ein Zweischrutmechanismus. Da die chemische Kinetik der Silanpyrolyse in den Simulationen mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben wird, ist die Kenntnis der

wichtigsten Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionen erforderlich. Die kinetischen Vorfaktoren und die Aktivierungsenergien wurden bei beiden Mechanismen an einem Stoßwellenreaktor gemessen. Im Vergleich zu dem Einschrittmechanismus [66] wurden die Messungen im Falle des Zweisrittmechanismus [41] an einem viel stärker verdünnten Silansystem durchgeführt. Ein Vergleich des simulierten mit den gemessenen Silanumsätzen hat gezeigt, dass die mit dem Einschrittmechanismus berechneten Silanumsätze besser mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Da der Einschrittmechanismus den Silanumsatz unter den hier gewählten Bedingungen besser beschreibt, wurde er in allen weiteren Simulationen eingesetzt.

Die Simulation der Produktion von Siliziumnanopartikeln durch Umsetzung von Silan im wandbeheizten Rohrreaktor wurde durch die Integration eines monodispersen und eines modifizierten sektionalen Partikelwachstumsmodells in die CFD-Software Fluent realisiert. Hierbei handelt es sich um zweidimensionale Modelle.

Beim hier verwendeten monodispersen Modell wurde die Partikelphase durch die Anzahl-, die Volumen- und die Oberflächenkonzentration der Agglomerate charakterisiert. Mit Hilfe dieses Modells wurde der Einfluss der Temperatur der Heizelemente auf die Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse untersucht. Obwohl das monodisperse Modell relativ grob ist, liegen die mit seiner Hilfe berechneten Primärpartikel- und Partikeldurchmesser sehr nah an den experimentell ermittelten. Das monodisperse Modell konnte auch den experimentell ermittelten und temperaturabhängigen Wachstumstrend des Primärpartikel- und Partikeldurchmessers wiedergeben.

Sektionale Modelle nähern die Größenverteilung durch Sektionen an, in denen die Verteilungsfunktion als konstant angenommen wird. Die Zahl der zu lösenden Differentialgleichungen entspricht der Anzahl der Sektionen multipliziert mit der Anzahl der Eigenschaften. Der Strömungslöser Fluent ist in der Lage, die Differentialgleichungen, die die Partikelphase beschreiben, über die Programmierschnittstelle UDF als skalare Transportgleichungen einzubinden, wobei die Anzahl der Gleichungen auf 50 begrenzt ist. Da die zur Verfügung stehende Anzahl der Gleichungen nicht ausreichend ist, um das von Hounslow et al. entwickelte sektionale Modell anzuwenden, wurde das Modell modifiziert. Da die zur Verfügung stehende Anzahl der Gleichungen nicht ausreichend ist, um das von Hounslow et al. entwickelte sektionale Modell anzuwenden, wurde das Modell modifiziert. Durch die Annahme einer monodispersen Verteilung der Partikeloberfläche wurde die Anzahl der zu lösenden Gleichungen für diese Eigenschaft auf eine reduziert. Durch diese Annahme werden 49 Gleichungen, die das Partikelvolumen beschreiben, und lediglich eine Gleichung, die die mittlere Partikeloberfläche beschreibt, gelöst. Mit Hilfe dieses Modells wurde der Einfluss der Temperatur der Heizelemente auf die Partikelbildungs- und Wachstumsprozesse untersucht. Der mittels des modifizierten sektionalen Modells berechnete, volumengemittelte Partikel-

durchmesser wurde mit dem experimentell ermittelten verglichen. Das Modell kann den temperaturabhängigen Wachstumstrend des Partikeldurchmessers wiedergeben, wobei die berechneten Partikeldurchmesser bis zu 20% von den gemessenen abweichen.

Für alle Untersuchungsphasen des wandbeheizten Rohreaktors wurde insgesamt eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment gefunden. Die vorgestellten Ergebnisse sollten jedoch kritisch bewertet werden. Die Beschreibung des thermischen Zerfalls von Silan als Einschrittreaktion stellt eine grobe Vereinfachung der Realität dar. Es erscheint zweckmäßig, detaillierte Reaktionsmechanismen experimentell zu ermitteln und in die numerische Modellierung der vorliegenden reaktiven Strömung zu implementieren.

Ein Vergleich der mit Hilfe des monodispersen und des modifizierten sektionalen Modells berechneten mit den experimentell ermittelten Primärpartikel- bzw. Partikeldurchmessern zeigt für das monodisperse Modell gute Übereinstimmungen, während das modifizierte sektionale Modell zwar den temperaturabhängigen Wachstumstrend wiedergeben kann, jedoch absolut größere Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen aufweist. Es ist nicht möglich, nur anhand des Primärpartikel- bzw. des Partikeldurchmessers auf die Richtigkeit des gesamten Modells zu schließen. In dem hier betrachteten Fall ist die Entwicklung von den geeigneten Messmethoden zur Bestimmung der räumlichen Verteilung von den einzelnen Größen notwendig. Mit Hilfe der gemessenen können dann die simulierten räumlichen Verteilungen analysiert werden. Erst nach dem Vergleich zwischen den simulierten und gemessenen Verteilungen ist eine Bewertung der Modelle möglich. Obwohl numerische Untersuchungen mit Fehlern behaftet sind, gewähren sie Einblicke in die Partikelbildungs- und -wachstumsprozesse und deren Abhängigkeit von Prozessparametern, die in Experimenten nicht erfasst werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] Arcidiacono, S.; Bierei, N.R.; Poulikakos, D.; Grigoropoulos, C.P.: On the coalescence of gold nanoparticles. *Int. J. Multiphas. Flow* 30, 2004, 979
- [2] Artelt, C.; Schmid, H.-J.; Peukert, W.: On the impact of accessible surface and surface energy on the particle formation and growth from the vapour phase. *J. Aerosol Sci.* 36, 2005, 147
- [3] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1990
- [4] Becker, R.; Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* 24, 1935, 719
- [5] Coltrin, M.E.; Kee, R.J.; Evans, G.H.: A mathematical model of the fluid mechanics and gas-phase chemistry in a rotating disk chemical vapour deposition reactor. *J. Electrochem. Soc.* 136, 1989, 819
- [6] Courtney, W. G.: Remarks on Homogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* 35, 1961, 2249
- [7] Ferziger, J.H.; Peric, M.: *Numerische Strömungsmechanik*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag 2008
- [8] Fladerer, A.: *Keimbildung und Tröpfchenwachstum in übersättigtem Argon-Dampf Konstruktion einer kryogenen Nukleationspulskammer*, Universität zu Köln, Dissertation 2002
- [9] Fougere, G.E.; Weertman, J.R.; Siegel, R.W.: Processing and mechanical behavior of nanocrystalline Fe. *Nanostruct. Mater.* 5, 1995, 127
- [10] Friedlander, S.K.: *Smoke, Dust and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Oxford, New York: Oxford University Press, 2000
- [11] Friedlander, S.K.; Wu, M.K.: Linear Rate Law for the Decay of the Excess Surface-Area of Coalescing Solid Particle. *Phys. Rev. B* 49, 1994, 3622
- [12] FLUENT: *Fluent 6.3 Documentation*. Centerra Resource Park, 10 Cavendish Court, Lebanon, NH 03766: Fluent Inc. Computational Fluid Dynamics Software, 2006
- [13] German, R.M. *Sintering theory and practice*. New York: John-Wiley & Sons Inc 1996
- [14] Giesen, B.; Wiggers, H.; Kowalik, A.; Roth, P.: Formation of Si- nanoparticles in a microwave reactor: Comparison between experiments and modelling. *J. Nanopart. Res.* 7, 2005, 29
- [15] Giesen, B.: *Modellierung und Simulation der Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation 2005
- [16] Girshick, S. L.; Chiu, C.-P.: Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapour. *J. Chem. Phys.* 93, 1990, 1273
- [17] Gunawan, R.; Fusman, I.; Braatz, R.D.: High resolution algorithms for multidimensional population balance equations. *AIChE J.* 50, 2004, 2738
- [18] Hardt, S.: *Experimentelle und theoretische Untersuchung der Abscheideeffizienz an einem Metallgewebe als Referenzfilter*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit 2008
- [19] Hawa, T.; Zachariah, M.R.: Coalescence kinetics of unequal sized nano-particles. In: *J. Aerosol Sci.* 37, 2006, 1
- [20] Hinds, W.C.: *Aerosol Technology, Properties, behavior and measurements of airborne particles*. New York: John-Wiley & Sons, Inc. 1982

- [21] Hogness, T.R.; Wilson, T.L.; Johnson, W.C.: The thermal decomposition of silane. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1936, 108
- [22] Hounslow, M.J.; Ryall, R.L.; Marshall, V.R.: A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. *AIChE J.* 34, 1988, 1821
- [23] Hänel, D.: *Molekulare Gasdynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004
- [24] Jeong, J.I.; Choi, M.: A simple bimodal model for the evolution of non-spherical particles undergoing nucleation, coagulation, and coalescence. *J. Aerosol Sci.* 34, 2003, 713
- [25] Jeong, J.I.; Choi, A.: A sectional method for the analysis of growth of polydisperse non-spherical particles undergoing coagulation and coalescence. *J. Aerosol Sci.* 32, 2001, 565
- [26] Koch, W.; Friedlander, S.K.: Particle growth by coalescence and agglomeration. *Particle and Particle Systems Characterization* 8, 1991, 86
- [27] Kodas, T.T.; Hampden-Smith, M.J.: *Aerosol processing of materials*. Wiley-VCH, New York, 1999
- [28] Kowalik, A.: *Modellierung und Simulation der synthese von Eisen-Nanopartikeln in Gasphasenreaktoren*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation 2008
- [29] Kruis, F.E.; Kusters, K.A.; Pratsinis, S.E.; Scarlett, B.: A simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering. *Aerosol Sci. Technol.* 19, 1993, 514
- [30] Kumar, S.; Ramkrishna, D.: On the solution of population balance equations by discretization- I. A fixed pivot technique. In: *Chem. Eng. Sci.* 51, 1996, 1311
- [31] Kumar, S.; Ramkrishna, D.: On the solution of population balance equations by discretization- II. A moving pivot technique. In: *Chem. Eng. Sci.* 51, 1996, 1333
- [32] Kojima, T.; Morisawa, O.; Hiroha, H.; Iwata, K.; Furusawa, T.: *Fluidization VI*, 1989, 327
- [33] Kusters, K.A.; Pratsinis, S.E.: Strategies for control of ceramic powder synthesis by gas-to-particle conversion. *Powder Technology* 82, 1995, 79
- [34] Kütz, S.: *In-situ Methoden zur Bestimmung von Struktureigenschaften Gasgetragener Agglomerate*, Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Dissertation, 1994
- [35] Landgrebe, J.D.; Pratsinis, S.E.: A Discrete-Sectional Model for Particulate Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime. *J. Collid Interf. Sci.* 139, 1990, 63
- [36] Lehtinen, K.E.J.; Zachariah, M.R.: Effect of coalescence energy release on the temporal shape evolution of nanoparticles. *Phys. Rev. B* 63, 2001, 205402
- [37] Lehtinen, K.E.J.; Zachariah, M.R.: Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes. *J. Aerosol Sci.* 33, 2002, 357
- [38] Lewis, L.J.; Jensen, P.; Barrat, J.L.: Melting freezing and coalescence of gold nanoclusters. *Phys. Rev. B* 56, 1997, 2248
- [39] Lümme, N.; Kraska, T.: Molecular dynamics investigations of the coalescence of iron clusters embedded in an inert-gas heat bath. *Phys. Rev. B* 71, 2005, 205403
- [40] Meakin, P.; Donn, B.; Mulholland, G.W.: Collisions between Point Masses and Fractal Aggregates. *Langmuir* 5, 1989, 510
- [41] Mick, H.J.; Smirnov, V.N.; Roth, P.: ARAS measurements on the thermal decomposition of silane. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, 1993, 793

- [42] Mukherjee, D.; Sonwane, C.G.; Zachariah, M.R.: Kinetic Monte Carlo simulation of the effect of coalescence energy release on the size and shape evolution of nanoparticles grown as an aerosol. *J. Chem. Phys.* 119, 2003, 3391
- [43] Otto, E.: *Modellierung Brownscher und elektrischer Koagulation submikroner Partikel* Gerhard-Mercator Universität Duisburg, Dissertation 1997
- [44] Panda, S.; Pratsinis, S.E.: Modeling the Synthesis of Aluminium Particles by Evaporation-Condensation in an Aerosol Flow Reactor. *Nano Struc. Mater.* 5, 1995, 755
- [45] Schild, A.; Gutsch, A.; Mühlenweg, H.; Pratsinis, S.E.: Simulation of nanoparticle production in premixed aerosol flow reactors by interfacing fluid mechanics and particle dynamics. *J. Nanopart. Res.* 1, 1999, 305
- [46] Schmidt-Ott, A.: New approaches to *in-situ* characterization of ultra fine agglomerates, *J. Aerosol Sci.* 19, 1988, 533
- [47] Schnerr, G: *Homogene Kondensation in stationären, transsonischen Strömungen durch Lavaldüsen und um Profile*, Universität (TH) Karlsruhe, Habilitationsschrift 1986
- [48] Schaefer, D.W.; Hurd, A.J.: Growth and Structure of Combustion Aerosol-Fumed Silica. *Aerosol. Sci. Technol.* 12, 1990, 876
- [49] Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.: Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. In: John Wiley & Sons, New York 1998
- [50] Stanly L. Flegler, John W. Heckman, Karen L. Klomparens.: *Elektronenmikroskopie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Spektrum*. Akademischer Verlag 1995
- [51] Strey, R.; Viisanen, Y.; Wagner, P.E: Measurement of the molecular content of binary nuclei. III. Use of the nucleation rate surfaces for the water-n-alcohol series. *J. Chem. Phys.* 103, 1995, 4333
- [52] Strey, R.; Wagner, P.E.; Viisanen, Y.: The Problem of Measuring Homogeneous Nucleation Rates and the Molecular Contents of Nuclei: Progress in the Form of Nucleation Pulse Measurements. *J. Phys. Chem.* 98, 1994, 7748
- [53] Smoluchowski, M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 92, 1918, 129
- [54] Tandon, P.; Rosner, D.E.: Monte Carlo simulation of particle aggregation and simultaneous restructuring. *J. Colloid Interf. Sci.* 213, 1999, 273
- [55] Tejero-Ezpeleta, M.P.: *Untersuchungen der Pyrolyse von Silan zur Herstellung von polykristallinem Silizium in einem Wirbelbettreaktor*, Ruhr-Universität Bochum, Dissertation 2002
- [56] Tsantilis, S.; Pratsinis, S.E Evolution of primary and aggregate particle-size distributions by coagulation and sintering. *AIChE J.*, 46, 2000, 407
- [57] Tsantilis, S.; Pratsinis, S.E.; Haas, V.: Simulation of synthesis of palladium nanoparticles in a jet aerosol flow condenser. *J. Aerosol Sci.* 30, 1999, 785
- [58] Tsantilis, S.; Pratsinis, S.E.: Soft and Hard-Agglomerate Aerosols Made at High Temperatures. *Langmuir* 20, 2004, 5933
- [59] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, *VDI-Wärmeatlas 10.*, bearb. u. erw. Aufl., 2006, XIV, 1500 S. 980
- [60] Vemury, S.; Kusters, K. A.; Pratsinis, S.E.: Time-Lag for Attaining of the Self-preserving Size Distribution by Coagulation. *J. Aerosol Sci.* 26, 1995, 175
- [61] Vemury, S.; Pratsinis, A.E.: Self-Preserving Size Distribution of Agglomerates. *J. Aerosol Sci.* 26, 1995, 175

- [62] Weber, A.P.; Friedlander, S.K.; In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *J. Aerosol Sci.* 28, 1997, 179
- [63] Westerhoff, F.; Zinetullin, R.; Wolf, D.E.: Kinetic Monte-Carlo simulations of sintering. In: Garcia-Rojo, R. (Hrsg.); Herrmann, H.J. (Hrsg.); McNamara, S. (Hrsg.): *Powders and Grains, 2005*
- [64] Whitby, E.R.: *Modal Aerosol Dynamics Modeling*. PhD thesis, The University of Minnesota, 1990
- [65] Wiggers, H.; Starke, R.; Roth, P.: Silicon Particle Formation by pyrolysis of Silane in a Hot Wall Gasphase Reactor. *Chem. Eng. Technol.* 24, 2001, 261
- [66] Woiki, D.; Kunz, A.; Roth, P.: Chemical Reactions of Aerosol Precursors *J. Aerosol Sci.* 31, 2000, 212
- [67] Wu, J.J.; Flagan, R.C.: A Discrete-Sectional Solution of the Aerosol Dynamics Equation. *J. Colloid Interf. Sci.* 123, 1998, 339
- [68] Wölk, J. *Homogene Keimbildung von H₂O und D₂O*, Universität zu Köln, Dissertation, 2001
- [69] Xiong, Y.; Pratsinis, S.E: Formation of Agglomerate Particles by Coagulation and Sintering I. A 2-Dimensional Solution of the Population Balance Equation. *J. of Aerosol Sci.* 24, 1993, 283
- [70] Xiong, Y.; Pratsinis, S.E.; Weimer, A.W.: Modelling the Formation of Boron-Carbide Particles in an Aerosol Flow Reactor, *AIChE J.* 38, 1992, 1685
- [71] Yang, G.X.; Biswas, P.; Computer simulation of the aggregation and sintering restructuring of fractal-like clusters containing limited numbers of primary particles. *J. Colloid Interf. Sci.* 211, 1999, 142
- [72] Yoder, J.D.; Silverman, L.; Influence of Turbulence on Aerosol Agglomeration and Deposition in a Pipe. 60th Annual APCA Meeting, Cleveland, Ohio, Paper Number 67-33
- [73] Zachariah, M.R.; Carrier, M.J.; Blasiten-Barojas, E.: Properties of silicon nanoparticles: a molecular dynamics study. *J. Phys. Chem.* 100, 1996.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christof Schulz für die hervorragende Betreuung, die vielen Ratschläge und die Hilfe bei allen meinen Fragen. Ausdrücklich bedanke ich mich für die einzigartigen Möglichkeiten, die Du mir während meiner Zeit in Heidelberg und Duisburg geboten hast.

Ich danke Dr. Irenäus Wlokas für seine intensive, geduldige und stets motivierende Betreuung, die maßgeblich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Hartmut Wiggers für sein gründliches Korrekturlesen meiner Arbeit.

Helmut, Max, Burkhard, Axel, Frank, Isabell, My Yen und Wieland, danke für eure tatkräftige Unterstützung während meiner Zeit in Heidelberg.

Allen Kollegen am Institut für Verbrennung und Gasdynamik bin ich sehr für ihre Hilfsbereitschaft und Gesprächsbereitschaft verbunden. Ralf, Barbara, Mustapha, Thomas, Ali, Dennis, Heidi, Andreas, Metehan, Daniel, Stephan, Christopher, Anoop, Sebastian, Bettina, Michaela, Christian, Martin, Doris, Christian, Hans, Ingo, Martin, Ben, Huinan, Jörg, Dieter, Beate, Ludger, Natascha und Birgit: Vielen Dank für die gute Zeit und für eure Unterstützung.

Düsseldorf, Juni 2010

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.